

BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen: Herstellung und Untersuchung elektronischer Grenzflächeneffekte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen
Fakultät der Universität Augsburg

von

Betina Meir

Augsburg, Juli 2019



Erstgutachter: Prof. Dr. Philipp Gegenwart

Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Überblick zu den verwendeten Materialsystemen	5
2.1	Perowskite	5
2.2	BaBiO ₃ -BaPbO ₃ -Familie	9
3	Grundlagen des elektronischen Transports in zwei Dimensionen	18
3.1	Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Übergang	19
3.2	Anisotropie des oberen kritischen Magnetfelds	24
3.3	Schwache Lokalisierung und Anti-Lokalisierung	27
4	Experimentelle Methoden	33
4.1	Filmdeposition mittels gepulster Laserablation	33
4.2	Röntgendiffraktometrie	41
4.3	Elektrische Transportmessungen	48
5	Strukturelle Charakterisierung der hergestellten Dünnschichten	52
5.1	Oberflächentopografie	53
5.2	Röntgendiffraktometrie	55
5.3	Transmissionselektronenmikroskopie	71
5.4	Zusammenfassung	75
6	Elektronische Transporteigenschaften der Monolagen	77
6.1	Supraleitung in BaBi _{0,25} Pb _{0,75} O ₃ -Filmen	77
6.2	Elektronischer Transport in BaBiO ₃ -Filmen	80
6.3	Metallische Eigenschaften von BaPbO ₃ -Filmen	82
6.4	Schwache Anti-Lokalisierung in BaPbO ₃ -Filmen	85
6.5	Zusammenfassung	90

7	Zweidimensionale Supraleitung in BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen	93
7.1	Variation der BaPbO ₃ -Schichtdicke	95
7.2	Zusammenhang zwischen Supraleitung und Verspannung	96
7.3	BKT-Natur des supraleitenden Phasenübergangs	98
7.4	Anisotropie des Magnetotransports	102
7.5	Vergleich mit dünnen BaBi _{0,25} Pb _{0,75} O ₃ -Filmen	108
7.6	Supraleitung und Spin-Bahn-Kopplung	111
7.7	Reproduzierbarkeit der supraleitenden Eigenschaften	113
7.8	Zusammenfassung	115
8	Zusammenfassung und Ausblick	117
A	Anhang	126
A.1	Weitere Ergebnisse zu BaBi _{0,25} Pb _{0,75} O ₃ -Monolagen	126
A.2	Weitere Ergebnisse zu BaPbO ₃ -Monolagen	132
A.3	Weitere Ergebnisse zu BaBiO ₃ /BaPbO ₃ -Bilagen	134
A.4	Variation des Substratmaterials	138
A.5	Herstellung dünner Filme aus Ba _{1-x} K _x BiO ₃	141
	Abkürzungsverzeichnis	143
	Literaturverzeichnis	146
	Danksagung	165

1 Einleitung

Oxidische Materialien mit einer großen Variation an physikalischen Eigenschaften treffen in oxidischen Heterostrukturen an ihren Grenzflächen zusammen. Überraschenderweise entstehen an diesen Grenzflächen neuartige elektronische Phasen, welche in den Mutterverbindungen nicht existieren [1–3]. Ein komplexes Zusammenspiel der elektronischen Freiheitsgrade führt an der Grenzfläche durch Effekte wie beispielsweise lokale Symmetriebrechung, Ladungstransfer, Verspannung oder Frustration zu faszinierenden neuen Phänomenen in den Bereichen Supraleitung, Magnetismus und Ferroelektrizität [1, 2]. Diese Effekte werden durch die Einschränkung auf zwei Dimensionen durch Verringerung der kinetischen Energie der Elektronen meist noch verstärkt [1]. Abbildung 1.1 zeigt eine grafische Darstellung der elektronischen Freiheitsgrade oxidischer Heterostrukturen und möglicher neuartiger Phänomene an der Grenzfläche. Abgesehen von den neuen physikalischen Eigenschaften ist das Anwendungspotential korrelierter Elektronensysteme in oxidischen Heterostrukturen, beispielsweise als Feldeffekt-Transistoren [4, 5], ebenfalls sehr hoch. Daher steht die Herstellung und Charakterisierung derartiger Strukturen aktuell im Fokus der Forschung.

Speziell eine supraleitende Schicht zwischen zwei nicht-supraleitenden Materialien ist von besonderem Interesse: Sie kann aufgrund einer sogenannten elektronischen Rekonstruktion an der Grenzfläche entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Begriffsdefinition von Okamoto und Millis [6] verwendet, nach der die elektronische Rekonstruktion alle Situationen beschreibt, in denen die Eigenschaften der elektronischen Phase an den Randzonen abweichen von den Eigenschaften im Inneren des Festkörpers (Englisch: Bulk). So wird die Elektronenstruktur an der Grenzfläche durch die Bulk-Eigenschaften der Verbindungen und insbesondere durch die Symmetriebrechung an den Rändern der Materialien bestimmt.

1 Einleitung

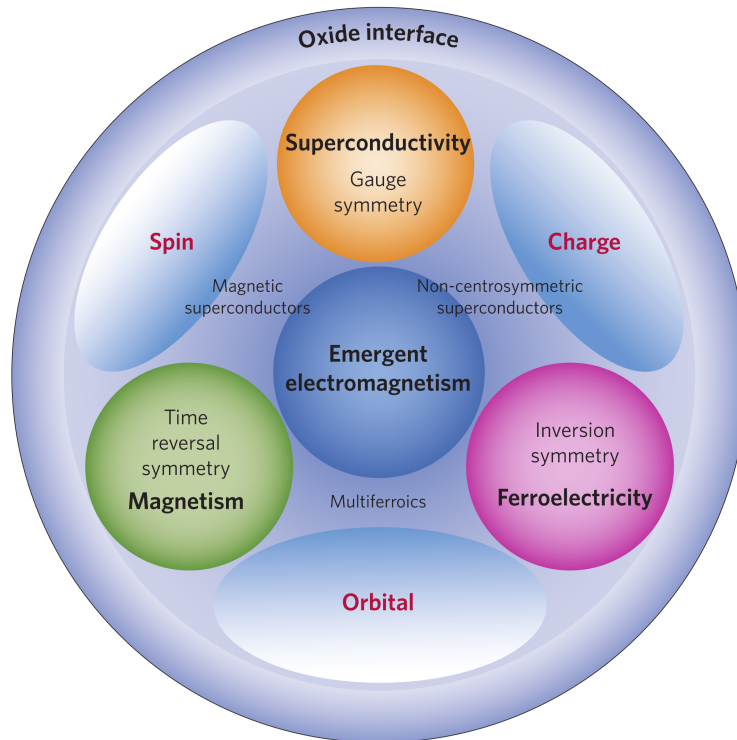


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Freiheitsgrade korrelierter Elektronen an der Grenzfläche oxidischer Heterostrukturen. Einen weiteren Freiheitsgrad stellt das Kristallgitter dar [2]. Aufgrund von beispielsweise Symmetriebrechung an der Grenzfläche entstehen neuartige elektronische Eigenschaften. Diese existieren nicht in den Mutterverbindungen und treten durch das kollektive Verhalten der Elektronen an der Grenzfläche auf [1]. Im Rahmen dieser Arbeit wird beispielsweise eine supraleitende Schicht an der Grenzfläche zwischen zwei nicht-supraleitenden Materialien untersucht. Die Abbildung ist mit Genehmigung von Springer Nature abgedruckt aus Nature Materials **11**, 103–113, H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa and Y. Tokura, „Emergent phenomena at oxide interfaces“ (2012) [1].

1 Einleitung

In theoretischen Arbeiten wurde die Supraleitung an Grenzflächen und Oberflächen bereits vor über 50 Jahren behandelt [7, 8]. Dennoch konnte bis heute nur in wenigen Oxiden die Grenzflächensupraleitung experimentell realisiert werden [9–11]. Daher besteht die wissenschaftliche Herausforderung darin, weitere grenzflächennahe, supraleitende Schichten in Oxiden zu realisieren. Dies könnte auch dazu beitragen, die zugrundeliegenden mikroskopischen Mechanismen zur Bildung eines supraleitenden Zustands an Grenzflächen besser zu verstehen.

Das prominenteste der wenigen Beispiele einer supraleitenden Heterostruktur aus Oxiden sind Bilagen aus den zwei Bandisolatoren SrTiO_3 (STO) und LaAlO_3 (LAO). An der Grenzfläche entsteht ein hoch-mobiles Elektronengas [9, 12], das bei tiefen Temperaturen kleiner etwa 300 mK einen zweidimensionalen (2D) supraleitenden Phasenübergang zeigt [5, 13]. In Heterostrukturen aus den isolierenden Oxiden CaCuO_2 und STO wird ebenfalls ein supraleitender Phasenübergang beobachtet mit Sprungtemperaturen von bis zu 50 K [11, 14, 15]. Bilagen aus der Reihe der Kuprate aus isolierendem La_2CuO_4 und metallischem $\text{La}_{1,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CuO}_4$ bilden an der Grenzfläche ebenfalls einen hoch- T_c -Supraleiter mit $T_c \approx 50$ K und einer Schichtdicke zwischen 2 nm und 3 nm [10].

In den in dieser Arbeit untersuchten Bilagen grenzen zwei dünne Schichten aus BaBiO_3 (BBO) und BaPbO_3 (BPO) aneinander. Laut theoretischen Studien ist elektronendotiertes BBO aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ein topologischer Isolator [16, 17]. Bulk-Proben aus BPO zeigen metallische Eigenschaften [18, 19]. Von einer topologischen Isolatorphase beider Materialien im dotierten Zustand wurde erst kürzlich berichtet [17]. Weiter zeigt Blei-dotiertes BBO einen supraleitenden Phasenübergang bei tiefen Temperaturen [20, 21]. Es stellt sich daher die Frage, ob an der Grenzfläche zwischen den Mutterverbindungen BBO und BPO Supraleitung induziert werden kann und ob eine möglicherweise supraleitende Schicht von zweidimensionaler Natur ist. Der Fokus der Arbeit besteht in der Untersuchung der selbst hergestellten Filme aus BBO, BPO und BBO/BPO und dem Studium der Quantenphänomene in diesen Materialien in reduzierten Dimensionen [22–24]. Die Dissertation ist wie folgt gegliedert.

1 Einleitung

Im einführenden Kapitel 2 wird nach einer kurzen allgemeinen Einführung der kristallografischen Struktur auf die spezifischen Materialeigenschaften der untersuchten Systeme eingegangen. Der aktuelle Wissensstand zu BBO, BPO und BBPO wird dargestellt. Wird die Dimensionalität auf $D = 2$ reduziert, so zeigen sich einige Besonderheiten in den elektrischen Transporteigenschaften. Im anschließenden Kapitel 3 wird auf die diesbezüglichen theoretischen Grundlagen eingegangen. Die in dieser Arbeit untersuchten dünnen Filme wurden mittels gepulster Laserablation hergestellt. Im Kapitel 4 werden die Methode im Allgemeinen und die verwendeten Parameter für das Wachstum der in dieser Arbeit untersuchten dünnen Filme im Speziellen beschrieben.

In den beiden darauf folgenden Kapiteln 5 und 6 werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt. Auf die speziellen Eigenschaften der Bilagen wird insbesondere im Kapitel 7 eingegangen. Abschließend folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf zukünftige Fragestellungen in Kapitel 8.

Die Ergebnisse zur beobachteten 2D Supraleitung in einer grenzflächennahen Schicht zwischen BBO und BPO wurden veröffentlicht in:

B. Meir, S. Gorol, T. Kopp und G. Hammerl, Phys. Rev. B **96**, 10, 100507(R) (2017) [25].

2 Überblick zu den verwendeten Materialsystemen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien der BaBiO_3 - BaPbO_3 -Familie (BBO und BPO) sowie auch das verwendete Substratmaterial SrTiO_3 (STO) gehören zur Klasse der Perowskite. Diese Materialklasse wird seit vielen Jahren aufgrund der großen Vielfalt an physikalischen Eigenschaften weltweit erforscht [26–32]. In den Bilagen dieser Arbeit grenzen zwei dünne Schichten aus BBO und BPO aneinander. Die Mutterkomponenten an sich werden bereits seit über 50 Jahren untersucht. Aufgrund einer Ladungsträgerdichtewelle ist BBO ein diamagnetischer Halbleiter [33–37]. BPO zeigt eine metallische Leitfähigkeit im elektrischen Transportverhalten [18, 19]. Die Mischung der beiden Komponenten $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ (BBPO) wird bei tiefen Temperaturen supraleitend [20, 21]. Im vorliegenden Kapitel wird auf die Historie der verwendeten Materialien sowie auf die Klasse der Perowskite eingegangen.

2.1 Perowskite

Die Strukturformel der Perowskit-Struktur lautet ABX_3 und für perowskitische Oxide ABO_3 . Auf den A - und B -Positionen der Kationen finden sich zahlreiche unterschiedliche Ionen, deren Valenz in Summe +6 ergeben (+1/+5, +2/+4, +3/+3) zur Kompensation der sechs negativen Ladungseinheiten der drei O^{2-} -Ionen [26].

Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau der Elementarzelle dieser kubischen Struktur am Beispiel von STO. Die Raumgruppe für einen unverzerrten kubischen Perowskit ist $Pm\bar{3}m$. Die Elementarzelle basiert auf einer kubisch-flächenzentrierten

2.1 Perowskite

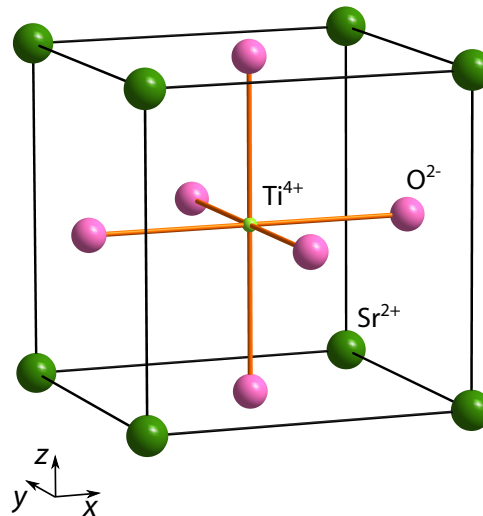


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der kubischen Elementarzelle der Perowskit-Struktur am Beispiel von SrTiO_3 (STO). Die relativen Größen der die Struktur bildenden Ionen sind abhängig von der Valenz und Koordination nach [38] in der Grafik angepasst. Die Ti^{4+} -Ionen sind oktaedrisch koordiniert.

Kristallstruktur der Anionen, in der ein Viertel der Sauerstoffionen durch Sr^{2+} -Kationen ausgetauscht wurden. Eine der insgesamt vier Oktaederlücken innerhalb der Struktur ist besetzt von den B -Kationen. Im Beispiel von STO (Abbildung 2.1) ist dies Ti^{4+} . Die BO_6 -Oktaeder sind an den Ecken miteinander verknüpft [39]. Der Ionenradius der Kationen vom Typ A ist in etwa so groß wie der Radius der Sauerstoffanionen. Das sechsfach koordinierte B -Kation ist kleiner [38].

Das Verhältnis der Größen der Kationen innerhalb der Sauerstoffumgebung bestimmt die Bildung der Struktur. Die geometrische Anordnung der Ionen im Kristallgitter kann mit Hilfe des sogenannten Goldschmidt'schen Toleranzfaktors t beschrieben werden [40]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

r_A , r_B , r_O : Ionenradien der Ionen A , B und O

2.1 Perowskite

Dieser Toleranzfaktor kann als grober Richtwert für die Bildung der Perowskit-Struktur aufgefasst werden und stellt ein Maß für die Fehlanpassung zwischen den AO - und den BO_2 -Ebenen dar. Abweichungen von $t = 1$ führen zu Verzerrungen des idealen, kubischen Perowskits und schließlich zur Bildung anderer Strukturen [39]. Durch Verkipfung und Rotation der BO_6 -Oktaeder können die Fehlanpassungen zwischen den Kristallebenen kompensiert werden. Um diese verzerrten Kristallgitter strukturell leichter handhaben zu können werden sogenannte pseudokubische (Englisch: pseudocubic, pc) Einheitszellen eingeführt. Die pseudokubische Gitterkonstante a_{pc} für orthorhombische Strukturen mit den Gitterkonstanten a , b und c kann nach R. Ubbelohde allgemein wie folgt berechnet werden [41]:

$$a_{pc} = \left(\frac{abc}{4} \right)^{1/3}. \quad (2.2)$$

Die pseudokubische Einheitszelle enthält genau eine formale Einheit ABO_3 . Zwar wird die Koordinationssymmetrie in der pseudokubischen Einheitszelle nicht mehr korrekt beschrieben. Im Fall von geringen Verzerrungen der Perowskit-Struktur kann durch deren Einführung dennoch eine gute Näherung der Kristallstruktur erreicht werden.

Im Fall der monoklinen Einheitszelle von BBO weicht der monokline Winkel β nur geringfügig von 90° ab ($a = 6,181 \text{ \AA}$, $b = 6,136 \text{ \AA}$, $c = 8,670 \text{ \AA}$, $\beta = 90,17^\circ$) [34]. Daher kann diese Struktur als orthorhombisch genähert und die Einführung der pseudokubischen Einheitszelle ebenfalls angewandt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die pseudokubische Elementarzelle für die BBO-BPO-Familie verwendet.

Die verzerrte Perowskit-Struktur von $BaBi_{1-x}Pb_xO_3$ wird bereits seit über 40 Jahren untersucht [20, 21]. Wird das Bi-Kation teilweise durch Pb-Kationen auf der B -Position der Kristallstruktur der Mutterverbindung $BaBiO_3$ ersetzt, so wird in dieser Arbeit die Strukturformel $BaBi_{1-x}Pb_xO_3$ für das Mischsystem verwendet. In einigen anderen Publikationen über das Materialsystem wird auch die inverse Bezeichnung $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ benutzt.

2.1 Perowskite

Bei der Auswahl der Substrate in der Dünnschichttechnik wird auf die strukturelle und die chemische Kompatibilität der verwendeten Materialien Wert gelegt [26, 27]. Als Standard-Substrat wird im Rahmen dieser Arbeit STO verwendet (vergleiche Abbildung 2.1). Es liegt bei Raumtemperatur in der idealen Perowskit-Struktur vor [39]. Der Toleranzfaktor ist $t = 1,00$ [26] und die Gitterkonstante beträgt $3,905 \text{ \AA}$ [41].

STO selbst wurde in den vergangenen Jahrzehnten ausführlich untersucht. Die Bandlücke des undotierten Band-Isolators beträgt etwa $3,25 \text{ eV}$ [42]. Mittels Dotierung durch Sauerstofffehlstellen wird das Material abhängig von der Ladungsträgerdichte metallisch und sogar supraleitend bei Sprungtemperaturen kleiner 300 mK [43–45]. Weiter wird STO seit mehreren Dekaden bereits als Substrat für viele oxidische Dünnschichten erfolgreich verwendet. Bereits vor dreißig Jahren gelang Chaudhari u. a. das Wachstum epitaktischer Filme des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf STO [46]. Supraleitung an der Grenzfläche von Heterostrukturen aus LaAlO_3 auf STO konnte ebenfalls realisiert werden [13].

Kommerziell verfügbare, undotierte STO-Substrate sind optisch transparent bis zartgelb. Aufgrund der chemischen Stabilität des Materials ist nicht von chemischen Reaktionen des Substratmaterials mit dem Filmmaterial auszugehen. Die Oberfläche der polierten Substrate ist terminiert mit SrO- und TiO_2 -Ebenen. Mit Hilfe eines chemischen Ätzprozesses kann eine vollständig TiO_2 -terminierte Substratoberfläche mit wenigen Defekten realisiert werden [47, 48].

Der Forschergruppe Gozar u. a. ist es bereits gelungen, atomar glatte Filme aus BaBiO_3 auf STO-Substraten zu wachsen mit einer Rauigkeit kleiner $0,4 \text{ nm}$ [49]. Zur Untersuchung von Grenzflächeneffekten in Heterostrukturen aus BBO und BPO ist eine derart geringe Rauigkeit der Filmoberflächenstruktur sehr vorteilhaft.

2.2 BaBiO₃-BaPbO₃-Familie

BaPbO₃

BaPbO₃ (BPO) kristallisiert in der Perowskit-Struktur. Abweichungen zur idealen kubischen Symmetrie bei Raumtemperatur treten in Form von orthorhombischen Verzerrungen mit der Raumgruppe *Imma* auf [50]. Bereits vor über 50 Jahren wurde erstmalig in der Literatur von der Herstellung keramischer Proben aus BPO mit metallischer Leitfähigkeit berichtet [18, 19]. Abbildung 2.2a zeigt eine Messung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit und des Hall-Koeffizienten von BPO. Mit abnehmender Temperatur sinkt der elektrische Widerstand der metallischen Probe. Der Hall-Koeffizient ist negativ und weitgehend temperaturunabhängig [51].

Innerhalb der Struktur beträgt die Valenz von Blei BaPb⁴⁺O₃. Einzig aufgrund der Betrachtung der Elektronenkonfiguration von Pb: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p² würde für Pb⁴⁺ ein volles 5d-Band und daher ein halbleitendes Verhalten erwartet. Nach der Entdeckung der metallischen Leitfähigkeit von BPO wurden Sauerstofffehlstellen als möglicher Grund für die metallische Leitfähigkeit diskutiert [18, 52]. Shannon und Bierstedt konnten allerdings zeigen, dass das thermische Ausheilen ihrer BPO-Einkristalle unter hohem Sauerstoff-Hintergrundsdruck zu keinen Veränderungen des elektrischen Transportverhaltens der Proben führte [52]. Die metallische Leitfähigkeit wird heute daher einem geringfügigen Überlapp des Sauerstoff-2p-Valenzbands mit dem Blei-6s-Leitungsband zugeordnet [53].

BaBiO₃

Über die Herstellung des diamagnetischen Halbleiters BaBiO₃ (BBO) wurde erstmals 1963 berichtet [33]. BBO kristallisiert bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur in einer vom Perowskit abgeleiteten monoklinen Struktur mit der Raumgruppe *I2/m* [53]. Eine Verkipfung der BiO₆-Oktaeder stört dabei die kubische Symmetrie (*t* < 1). Mit steigender Temperatur nimmt die Symmetrie der Kristallstruktur zu und über 820 K ist die Struktur kubisch [53].

2.2 BaBiO₃-BaPbO₃-Familie

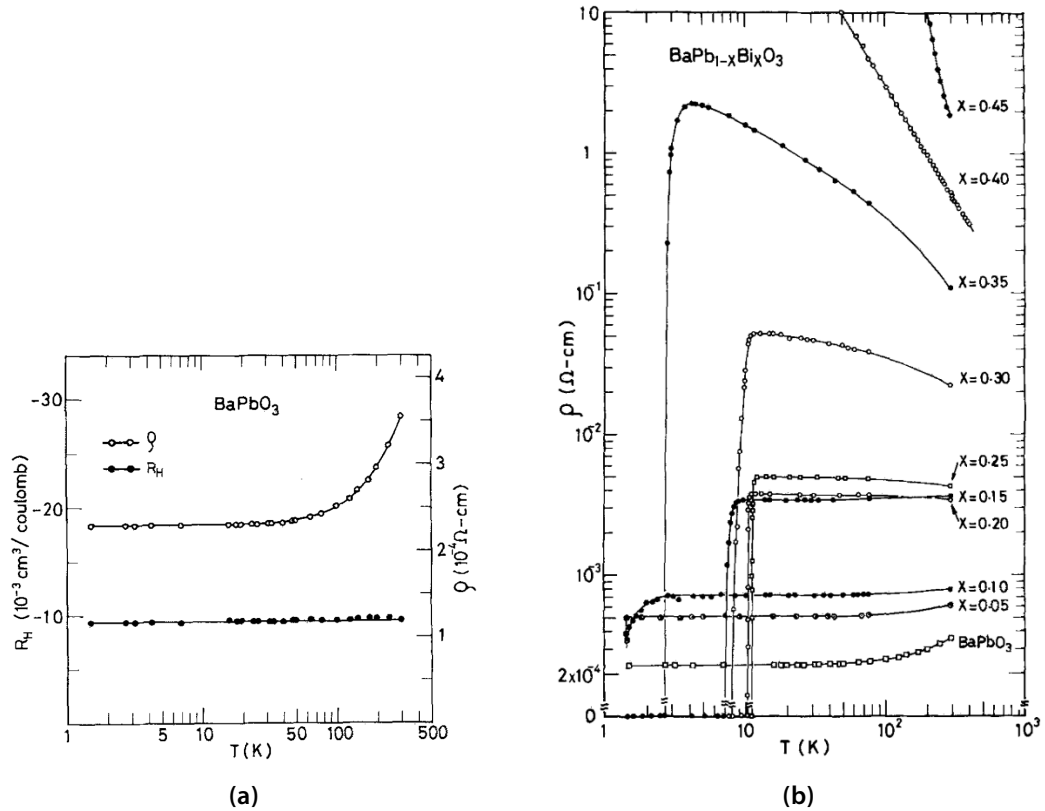


Abbildung 2.2: Ergebnisse elektrischer Transportmessungen von Proben aus BaPbO_3 und $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. **(a)** Abhängigkeit des elektrischen Widerstands und des Hall-Koeffizienten von BaPbO_3 von der Temperatur. Mit sinkender Temperatur nimmt der spezifische Widerstand etwas ab und sättigt unterhalb von 10 K. Der Hall-Koeffizient ist negativ und weitgehend konstant im untersuchten Temperaturbereich. Der spezifische Widerstand der Pulverprobe beträgt bei Raumtemperatur etwa $3,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ und der Hall-Koeffizient $-9,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ [51]. **(b)** Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ mit unterschiedlichem Bi-Gehalt. In der vorliegenden Doktorarbeit wird die inverse Strukturformel $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ benutzt.

Beide Abbildungen sind mit Genehmigung von Springer abgedruckt aus Springer book / Applied Physics 22, 205–212, T. D. Thanh, A. Koma, S. Tanaka, „Superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ system“ (1980) [51].

2.2 BaBiO₃-BaPbO₃-Familie

Unter Betrachtung der Elektronenkonfiguration von Bi: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p³ würde für Bi⁴⁺ ein halb volles Leitungsband erwartet und daher ein metallisches Verhalten im elektrischen Transport. Eine Verzerrung der BiO₆-Oktaeder im System führt jedoch zu einem symmetrischen, sogenannten „Breathing Mode“ mit alternierender Bi-Valenz zwischen Bi³⁺ und Bi⁵⁺. Die Sauerstoffionen befinden sich entweder näher am Bismution, so dass sich eine Valenz von 3+ ergibt, oder sind weiter davon entfernt und die Bi-Valenz beträgt 5+. Daraus folgt wiederum, dass die Umgebung der Bismutionen verschieden ist. Dies führt zum Entstehen einer sogenannten Ladungsträgerdichtewelle (Englisch: Charge Density Wave, CDW) [34–37]. Die CDW erzeugt eine Bandlücke an der Fermikante, so dass eine Aufspaltung in ein unteres, gefülltes und ein oberes, leeres Band entsteht [54, 55]. In Konsequenz zeigt das Material kein metallisches, sondern halbleitendes Verhalten im elektrischen Transport.

Die korrekte Strukturformel von BBO unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bi-O-Abstände lautet demnach Ba₂Bi³⁺Bi⁵⁺O₆ [34]. Die Abstände zwischen den Ionen wurden mittels Neutronenstreuung untersucht: Der Abstand beträgt für Bi³⁺ im Mittel 2,29 Å und für Bi⁵⁺ im Mittel 2,11 Å zwischen Bi^{3+/5+} und O²⁻ [53]. Eine Zusammenfassung zu diesen Studien findet sich im Übersichtsartikel von A. W. Sleight [53]. Theoretische Berechnungen unter Berücksichtigung der Topologie der Wellenfunktion und der modernen Polarisierungstheorie unterstützen die experimentell ermittelten Oxidationszustände von Bismut [56]. Eine Abschwächung der CDW wird mit zunehmender Temperatur nicht beobachtet (siehe auch Abbildung 2.3) [53].

Theoretische Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ergeben, dass elektronendotiertes BBO aufgrund einer starken Spin-Bahn-Kopplung ein topologischer Isolator mit einer großen topologischen Energielücke von 0,7 eV ist [16]. Eine spätere theoretische Studie berichtet von der topologischen Natur von elektronen- beziehungsweise lochdotiertem BBO und BPO [17].

BaBi_{1-x}Pb_xO₃

Der ladungsgeordnete Zustand von BBO kann durch Substitution der Metallkationen gestört werden. Dies führt zu Veränderungen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften. Abbildung 2.3 zeigt ein Phasendiagramm für das Blei-substituierte System abhängig vom Substitutionsgrad [53].

BBO kristallisiert bei Raumtemperatur wie beschrieben in einer monoklinen Struktur. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Symmetrie der Kristallstruktur zu. Das Material zeigt ein halbleitendes Verhalten im elektrischen Transport [53]. Reines BPO verfügt bei Raumtemperatur über eine orthorhombische Struktur und zeigt metallisches Verhalten im elektrischen Transport. Wird das Bismutium im System durch Blei substituiert nimmt die Leitfähigkeit des Materials zu. In Blei-substituierten Bulk-Proben wird ein supraleitender Phasenübergang im Bereich $0,65 < x < 0,95$ beobachtet mit einer maximalen Übergangstemperatur von $T_c \approx 13$ K für x nahe 0,75 (vergleiche Abbildung 2.2b) [20, 21, 51, 57–59]. Die elektronische Zustandsdichte von BaBi_{0,25}Pb_{0,75}O₃ an der Fermi-Kante ist allerdings sehr niedrig [57].

Das in Abbildung 2.3 gezeigte Phasendiagramm von A. W. Sleight zeigt, dass im Mischsystem abhängig von der Temperatur strukturelle Phasenübergänge stattfinden. Insbesondere der Übergang aus der tetragonalen in die orthorhombische Struktur findet für x nahe 0,8 bei etwa 450 K statt. Demnach kristallisiert die Mischphase bei Raumtemperatur bis hin zu tiefsten Temperaturen in der *Ibmm*-Struktur. Detaillierte Untersuchungen der Kristallstruktur zeigten aber bereits erstmals im Jahre 1986 die Ausbildung einer verwachsenen bimorphen Nanostruktur [60]. Diese polymorphe Struktur bestehend aus orthorhombischer und tetragonaler Symmetrie wurde weiterhin ausführlich untersucht insbesondere mit Hinblick auf die Ausbildung der supraleitenden Phase. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Supraleitung bei tiefen Temperaturen in der tetragonalen Phase ausgebildet wird [53, 54, 58, 59, 61]. In Abbildung 2.4 ist ein Ausschnitt dieser Untersuchungen, ein Phasendiagramm von BBPO für den Substitutionsbereich der supraleitenden Komposition dargestellt [58].

2.2 BaBiO₃-BaPbO₃-Familie

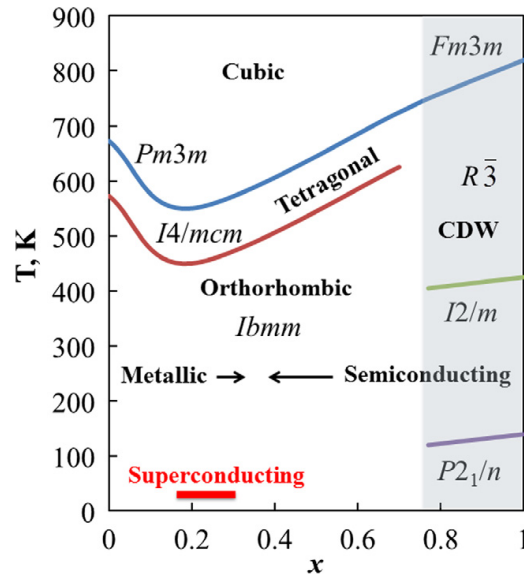


Abbildung 2.3: Phasendiagramm für das BaPb_{1-x}Bi_xO₃-System mit den zugehörigen Raumgruppenbezeichnungen vorgeschlagen von A. W. Sleight [53]. Mit zunehmender Temperatur durchlaufen die reinen Mutterkomponenten BBO und BPO verschiedene strukturelle Phasenübergänge. Die Symmetrie der Kristallstrukturen nimmt jeweils zu. Die Phasenübergangstemperaturen für BBO und BPO in die kubische Struktur sind bekannt und betragen 820 K beziehungsweise 673 K [53]. Bei Raumtemperatur liegt BBO in der monoklinen Kristallstruktur vor und BPO in der orthorhombischen. Mit zunehmendem Bi-Gehalt in der Struktur nimmt der Toleranzfaktor t ab, da das Bismution größer ist als das Bleiion. Der Halbleiter-Metall-Phasenübergang wird bei $x \approx 0,35$ erwartet. Bei $x \approx 0,20$ wird der Übergang von der orthorhombischen in die tetragonale Struktur bei etwa 450 K erwartet [53]. Dort befindet sich ein Minimum in der Phasengrenzlinie und es handelt sich weiter um den Substitutionsbereich, in dem die BBPO-Proben in elektrischen Transportuntersuchungen bei tiefen Temperaturen einen supraleitenden Phasenübergang zeigen. Über diese Phasengrenzlinie hinaus kann eine tetragonale Phase bei Raumtemperatur bis hin zu tiefen Temperaturen existieren. Diese metastabile tetragonale Phase ist im Phasendiagramm nicht eingezeichnet. Ein weiteres Phasendiagramm in Abbildung 2.4 zeigt speziell den Substitutionsbereich $x = 0,0$ bis $x = 0,4$ bei tiefen Temperaturen, in dem ein supraleitender Phasenübergang beobachtet wird. In der vorliegenden Doktorarbeit wird die inverse Strukturformel BaBi_{1-x}Pb_xO₃ verwendet.

Abbildung abgedruckt mit Genehmigung von Elsevier aus Physica C **514**, 152–165, A. W. Sleight, „Bismuthates: BaBiO₃ and related superconducting phases“ (2015) [53].

2.2 BaBiO₃-BaPbO₃-Familie

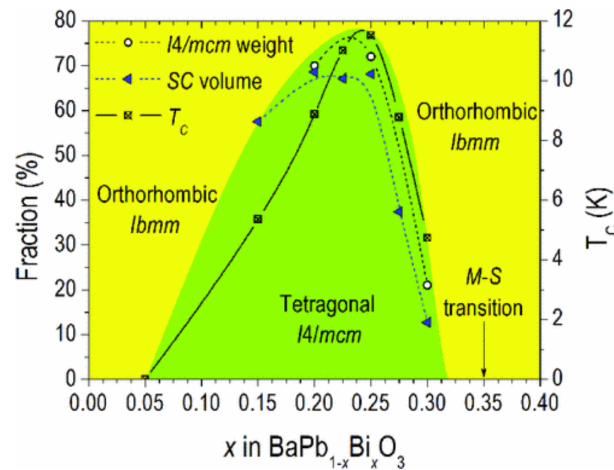


Abbildung 2.4: Phasendiagramm für BaPb_{1-x}Bi_xO₃ im Substitutionsbereich $x = 0,0$ bis $x = 0,4$. Das Diagramm zeigt den Masseanteil der tetragonalen Phase (grün) im Vergleich zum Anteil der orthorhombischen Phase (gelb) im Zusammenhang mit dem supraleitenden Volumenanteil der untersuchten Proben und deren Sprungtemperaturen. Die Messwerte der drei Parameter korrelieren im untersuchten Substitutionsbereich recht gut und gipfeln gemeinsam in einem Maximum bei $x \approx 0,25$. Die Flanke des Peaks zwischen $x = 0,25$ und $x = 0,30$ ist steil. Die Sprungtemperaturen der Proben fallen stark ab vom Maximum bei etwa 12 K bis hin zu etwa 5 K.

In der vorliegenden Doktorarbeit wird die inverse Strukturformel BaBi_{1-x}Pb_xO₃ verwendet.

Die Abbildung ist mit Genehmigung der American Physical Society abgedruckt aus Phys. Rev. B **83**, 174512, E. Climent-Pascual, N. Ni, S. Jia, Q. Huang, und R. J. Cava, „Polymorphism in BaPb_{1-x}Bi_xO₃ at the superconducting composition“ (2011) [58].

Supraleitende Proben bestehen demnach aus einer metastabilen, tetragonalen Phase und einer halbleitenden, orthorhombischen Phase, da der Phasenübergang bei etwa 450 K nicht vollständig abläuft [53, 54]. Die bei Raumtemperatur metastabile, tetragonale Phase kann bis hin zu tiefen Temperaturen existieren, wo der supraleitende Phasenübergang stattfindet. Die Ursachen, welche die tetragonale Phase bis zur supraleitenden Phase hin stabilisieren, sind kaum verstanden [53]. Der Anteil der tetragonalen Phase scheint aber von den Kühlraten der Proben nach der Synthese abhängig. Schnelles Abkühlen mittels Quenching kann den relativen Anteil der tetragonalen Phasen in den Proben erhöhen [53, 54].

Ein Halbleiter-Metall-Übergang in BBPO wird mit abnehmendem Bismutgehalt bei etwa $x \approx 0,65$ erwartet. Dieser Übergang wird weitgehend auf den Bismut-

2.2 BaBiO₃-BaPbO₃-Familie

beziehungsweise Bleigehalt in den Proben zurückgeführt. A. W. Sleight schlägt einen Zusammenhang mit der tetragonalen Phase vor. Demnach bleibt die orthorhombische Phase im bimorphen Material halbleitend und die tetragonale Phase zeigt metallisches Verhalten und trägt die Supraleitung bei tiefen Temperaturen [53].

Diese Idee beruht auf der Annahme, dass Bi⁵⁺-Ionen aufgrund des kleineren Bi-O-Abstands bei hohen x -Werten und einem hohen Bleianteil besser in das BPO-Gitter passen als Bi³⁺-Ionen. Tragen die Bismutkationen vermehrt die Valenz Bi⁵⁺ sind die Elektronen delokalisiert und Bismut fungiert als Elektronendonator für das Pb-6s-Leitungsband. Das Materialsystem zeigt in diesem Zustand metallisches Verhalten bis hin zu supraleitendem Verhalten bei tiefen Temperaturen [53]. Mit abnehmendem x und steigendem Bismutgehalt in der Struktur nimmt die Gittergröße zu. Dies geschieht im Einklang mit einem zunehmenden Anteil an Bi³⁺-Ionen mit größeren Bi-O-Abständen. Die alternierende Bi-Valenz mit Bi³⁺ und Bi⁵⁺ führt wiederum zur Ladungsordnung in der *Ibmm*-Struktur $\text{BaBi}_{(1-x)/2}^{3+}\text{Bi}_{(1-x)/2}^{5+}\text{Pb}_x\text{O}_3$ [53].

Bereits nach der Entdeckung der Supraleitung in BBPO wurden dünne Filme mittels verschiedenen Wachstumsmethoden hergestellt [62–64]. Auch mittels PLD wurden Filme aus BBPO realisiert [65]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten ebenfalls supraleitende Filme mittels PLD gewachsen werden (vergleiche Kapitel 5.2 und 6.1).

Ba_{1-x}K_xBiO₃ und weitere Supraleiter aus der Bismutat-Familie

Durch Substitution von Barium durch Kalium auf der *A*-Position des Perowskits Ba_{1-x}K_xBiO₃ konnte ein supraleitender Phasenübergang mit einer kritischen Temperatur $T_c \approx 30$ K für $x = 0,4$ beobachtet werden [66, 67]. Abgesehen von den Kupraten verfügen die Supraleiter der K-dotierten Bismutate daher über die höchsten Sprungtemperaturen unter den Übergangsmetalloxiden [53, 66]. Für x -Werte zwischen 0,30 und 0,45 wird im substituierten System Supraleitung bei tiefen Temperaturen beobachtet [53]. Die elektrischen Transporteigenschaften verändern sich mit den strukturellen Phasenübergängen, die mit der Substituti-

2.2 BaBiO₃-BaPbO₃-Familie

on von Barium durch Kalium einhergehen. Mit zunehmender K-Konzentration nimmt die Symmetrie der Struktur zu, von monoklin über orthorhombisch und tetragonal hin zu kubisch. Ein Phasendiagramm findet sich beispielsweise in Sleight u. a. [53]. Die elektrischen Transporteigenschaften verändern sich dabei von einem isolierenden Zustand hin zu einem supraleitenden Zustand bei tetragonaler Symmetrie $I4/mcm$ [68]. Die experimentell beobachteten Zusammenhänge zwischen Kristallsymmetrie und den elektrischen Transporteigenschaften fanden vor wenigen Jahren Bestätigung in theoretischen Ergebnissen [69]. Kürzlich wurde die Hochtemperatursupraleitung dieser Materialien in Zusammenhang mit einer Verstärkung der Elektron-Phonon-Kopplung aufgrund von Korrelationen diskutiert [70].

Mittels PLD gewachsene Filme aus BKBO auf verschiedenen Substraten mit $x = 0,4$ zeigen auf LaAlO₃ die höchste kritische Temperatur mit 26 K [71]. Aus experimenteller Sicht bietet sich die Untersuchung dieser Filme aufgrund der hohen Sprungtemperaturen an. Die Herstellung von BKBO-Filmen mit reproduzierbaren elektrischen Eigenschaften ist im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der Korrosivität und äußerst starken Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Targetmaterialien nicht gelungen. Nähere Erläuterungen und Messergebnisse zu den diesbezüglichen Anstrengungen dieser Arbeit finden sich im Anhang A.5.

Seit der Entdeckung der Supraleitung in BBPO wurden weitere Supraleiter aus der Bismutat-Familie gefunden. Zeitgleich wurde Barium nicht nur durch Kalium sondern auch Rubidium substituiert ($\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$), was zu vergleichbar hohen Sprungtemperaturen führte [66, 67]. Der vollständige Ersatz von Barium in $\text{Sr}_{1-x}\text{K/Rb}_x\text{BiO}_3$ führte zu maximalen Übergangstemperaturen von etwa 13 K [72]. Das Materialsystem mit Antimon statt Bismut mit der Strukturformel $\text{BaPb}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{O}_3$ wird ebenfalls supraleitend bei einer Sprungtemperatur von $T_c = 3,5$ K [73]. Kürzlich gelang die Synthese eines Doppelperowskits mit der Überstruktur $(\text{K}_{0,45}\text{Na}_{0,25})(\text{Ba}_{1,00})_3(\text{Bi}_{1,00})_4\text{O}_{12}$ und einer supraleitenden Sprungtemperatur von $T_c = 27$ K [74].

Einordnung dieser Arbeit

Auf die Vorarbeiten und parallelen Arbeiten im Rahmen der Herstellung von Heterostrukturen aus BBO und BPO mittels gepulster Laserablation am Lehrstuhl soll an dieser Stelle hingewiesen werden [75–77]. Betreut wird das Projekt vom Gruppenleiter G. Hammerl. Es ist Teil des Transregio 80, einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten, überregionalen Forschungsprojekt. R. Bartel beschäftigt sich aktuell als Doktorand mit dem Thema.

Parallel zu dieser Arbeit beschäftigte sich eine Doktorarbeit in Japan mit Heterostrukturen aus BBO und BPO [78]. Ab August 2016 war diese Arbeit über den Publikationsserver der Universität Tokyo verfügbar. Weitere Veröffentlichungen in Fachzeitschriften im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind nicht bekannt. Zum Zeitpunkt des Auffindens der Doktorarbeit aus Japan im Februar 2017 lagen die wesentlichen experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit bereits vor [25]. Als wesentlicher Unterschied werden im Rahmen der Doktorarbeit von H. Kawasoko Substrate aus Magnesiumoxid verwendet zum Wachstum von Heterostrukturen aus BBO und BPO. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten ist mit anderen epitaktischen Verspannungseffekten an den Grenzflächen zu rechnen als beim Wachstum auf STO-Substraten wie in dieser Arbeit. Weiter werden in der Arbeit von H. Kawasoko zwar Bilagen aus BBO und BPO auf MgO untersucht aber mit dem letztendlichen Ziel, diese zu Heterostrukturen zu stapeln und dadurch die supraleitende Übergangstemperatur zu erhöhen [78]. Im Gegensatz dazu beschäftigt sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit Monolagen und Bilagen aus BBO und BPO und dem ausführlichen Studium der grenzflächennahen 2D Supraleitung.

3 Grundlagen des elektronischen Transports in zwei Dimensionen

Nach der einfachen Theorie von Drude aus dem Jahr 1900 entspricht die elektrische Leitfähigkeit σ lokal der Proportionalitätskonstante zwischen der Stromdichte \vec{j} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} [79]:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (3.1)$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (3.2)$$

Elektronen im Drude-Modell mit der Elementarladung e und der Elektronenmasse m werden als freie Teilchen angenommen, welche nach einer mittleren freien Weglänge mit Gitteratomen elastisch stoßen. Die Leitfähigkeit hängt gemäß der Drude-Formel von zwei Materialparametern ab: der Elektronendichte n und der mittleren Stoßzeit τ . Wird die elektrische Leitfähigkeit als konstant betrachtet, so lassen sich daraus das Ohmsche Gesetz $R = U/I$ und der spezifische elektrische Widerstand $\rho = R \cdot A/l$ eines Leiters ableiten. U und I stehen dabei für die Spannung und den Strom und A und l charakterisieren die Querschnittsfläche und die Länge des Leiters. Eine besondere Klasse an Leitern stellen supraleitende Materialien dar, entdeckt 1911 durch H. K. Onnes [80]. Der elektrische Widerstand dieser Materialien fällt beim Kühlen unter die kritische Temperatur sprunghaft auf einen unmessbar kleinen Wert ab. Die phänomenologische Theorie von Ginzburg und Landau (1950) beschreibt den supraleitenden Phasenübergang [81].

Wird die Dimensionalität auf $D = 2$ reduziert, so zeigen sich einige Besonderheiten in den elektronischen Transporteigenschaften. So existiert in 2D Supraleitern eine spezielle Klasse an Phasenübergängen, die sich durch eine topologische

3.1 Berezinskiĭ-Kosterlitz-Thouless-Übergang

Ordnung des Systems äußern (siehe Abschnitt 3.1). Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfelds, das stärker ist als ein kritisches Feld H_c , wird die Supraleitung in 2D Systemen – wie in allen Supraleitern – zerstört. Im Gegensatz zu den Bulk-Eigenschaften von 3D Supraleitern findet man in 2D Supraleitern dabei eine starke Anisotropie des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} abhängig von der Magnetfeldrichtung (siehe Abschnitt 3.2). Unabhängig von der Supraleitung können in 2D Metallen quantenmechanische Beiträge im elektronischen Transportverhalten bei tiefen Temperaturen beobachtet werden (siehe Abschnitt 3.3). Diese besonderen Phänomene in 2D Schichten werden in diesem Kapitel näher beschrieben.

3.1 Berezinskiĭ-Kosterlitz-Thouless-Übergang

Beim supraleitenden Phasenübergang handelt es sich um einen Unordnungs-Ordnungs-Übergang bei der kritischen Temperatur T_c , bei dem also die Entropie im supraleitenden Zustand kleiner ist als im normalleitenden Zustand. Der Ordnungsgrad des Systems wird beim Phasenübergang 2. Ordnung mit Hilfe des Ordnungsparameters – ausgedrückt durch die Wellenfunktion $\Psi(r)$ – beschrieben. In 2D Supraleitern hingegen findet man eine spezielle Klasse an Phasenübergängen benannt nach Berezinskiĭ, Kosterlitz und Thouless (BKT) [22, 23, 82, 83]. Phasenübergänge nach BKT sind grundsätzlich in allen 2D XY-Systemen möglich. So wurden beispielsweise die Charakteristika dieser topologischen Phasenübergänge auch in 2D Antiferromagneten beobachtet [84, 85]. Der Fokus dieser Arbeit besteht in der Untersuchung von supraleitenden Dünnschichten. Daher wird im Folgenden speziell auf die Besonderheiten in Supraleitern eingegangen.

Bei diesen sogenannten topologischen Phasenübergängen findet im Gegensatz zu dreidimensionalen (3D) Supraleitern kein kontinuierlicher Übergang von einem ungeordneten in einen langreichweitig geordneten Zustand statt. Stattdessen ändert sich die topologische Ordnung des Systems. Nach Beasley und Mooij kann die ursprünglich für suprafluide Heliumfilme entwickelte Theorie auch für supraleitende Filme angewandt werden [86]. Eine Verbreiterung des Phasenübergangs im Transportverhalten aufgrund der endlichen Probengröße im Experiment ist

3.1 Berezinskiĭ-Kosterlitz-Thouless-Übergang

möglich [86]. Theoretisch wird für die suprafluide Dichte beim Phasenübergang jedoch ein Sprung erwartet [87].

Für die Entdeckung dieser Klasse an Phasenübergängen wurden Kosterlitz und Thouless 2016 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt [88]. Die Einführung der grundlegenden Mechanismen im Folgenden basiert auf der wissenschaftlichen Beschreibung topologischer Phasenübergänge zum Nobelpreis 2016 und der Veröffentlichung von Benfatto u. a. [88, 89].

Aufgrund von thermischen Fluktuationen kann es nach dem Theorem von Mermin und Wagner für makroskopische 2D Systeme mit kontinuierlicher Symmetrie keine langreichweitige Ordnung oberhalb des absoluten Nullpunkts geben [90]. Numerische Berechnungen zeigen dennoch einen Phasenübergang. Die Einführung einer quasi-langreichweitigen Ordnung aufgrund von gebundenen Vortex-Antivortex-Paaren unterhalb der kritischen Temperatur T_{BKT} ist mit der BKT-Theorie gelungen.

Das 2D XY-Modell dient der Erläuterung der Klasse der topologischen Phasenübergänge nach BKT. Spins gleichen Betrags sowie festen Gitterabstands existieren in der Ebene und wechselwirken mit den nächsten Nachbarn. Die Wechselwirkungsenergie kann mit Hilfe des Hamilton-Operators beschrieben werden:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -J \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) \quad (3.3)$$

J ist dabei die Kopplungskonstante und beschreibt die Stärke der Wechselwirkung der jeweiligen nächsten Nachbarn $\langle ij \rangle$, über die summiert wird [88]. Die Spins in der Ebene können sich dabei zu Spinwirbeln, sogenannten Vortizes und Vortex-Antivortex-Paaren anordnen, vergleiche Abbildung 3.1.

Die Auswertung von Gleichung 3.3 über die gesamte Probe für einen einzelnen freien Vortex ergibt dessen Energie $E = J\pi \ln(L/a)$ mit der Größe des Vortexkerns a und der Gesamtgröße des Systems L [88]. Die energetische Betrachtung für einen freien Vortex liefert demnach einen logarithmischen Anstieg mit der Gesamtgröße des Systems. Freie Vortizes werden bei tiefen Temperaturen daher nicht thermisch angeregt. Die Energie zur Erzeugung eines Vortex-Antivortex-

3.1 Berezinskiĭ-Kosterlitz-Thouless-Übergang

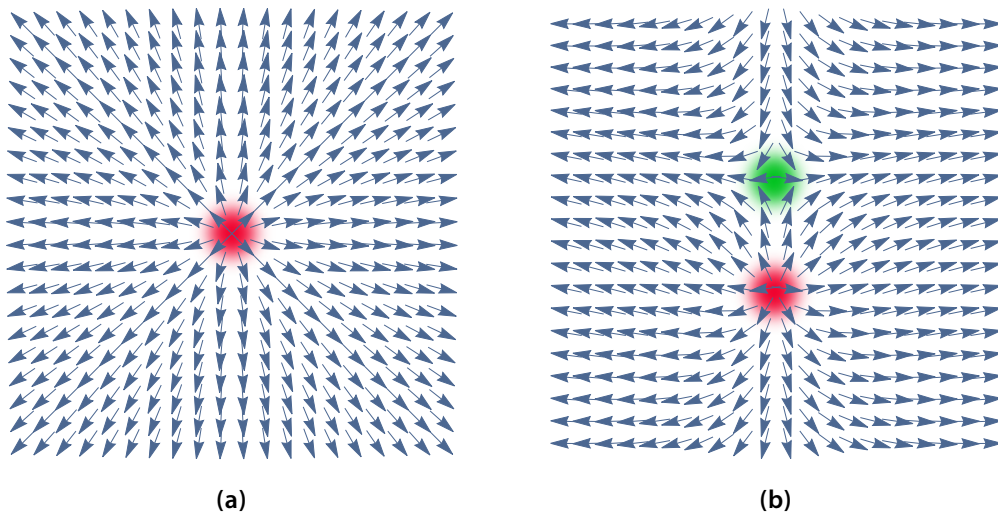


Abbildung 3.1: Skizze eines freien Vortex (a) und eines Vortex-Antivortex-Paares (b). Die Kerne von Vortex und Antivortex sind farbig hinterlegt. Der Winkel θ ist durch die Richtung der Pfeile dargestellt. Mittels einer geschlossenen Kurve um den Vortex (a) beziehungsweise das Vortex-Antivortex-Paar (b) können deren Winkeldifferenzen integriert werden. Ein freier Vortex und ein Vortex-Antivortex-Paar sind topologisch verschieden.

Prinzipbilder von S. Gorol und B. Meir nach [88].

Paars wiederum ist vom Abstand zwischen den beiden Vortizes R abhängig: $E = 2J\pi \ln(R/a)$. Sie ist im Gegensatz zum freien Vortex demnach auch für große Systeme ($L \rightarrow \infty$) endlich, so dass solche Paare in der Tieftemperaturphase im Supraleiter vorkommen können.

Beim BKT-Phasenübergang in 2D wird der kollektive Zustand der Supraleitung zerstört. Bei der kritischen Temperatur T_{BKT} dissoziieren Vortex-Antivortex-Paare in freie Vortizes. Zum Verständnis betrachtet man die freie Energie eines freien Vortex bei L^2/a^2 möglichen Positionen für einen Vortex mit der Fläche a^2 :

$$F = E - TS = (J\pi - 2k_{\text{B}}T)\ln(L/a), \quad (3.4)$$

$$S = k_{\text{B}}\ln(L^2/a^2). \quad (3.5)$$

3.1 Berezinskiĭ-Kosterlitz-Thouless-Übergang

Jedes physikalische System versucht die freie Energie zu minimieren. Bei der kritischen Temperatur T_{BKT} gleicht der Energieterm den Entropieterm exakt aus und es gilt folglich $F = 0$ mit

$$J(T_{\text{BKT}}) \pi = 2 k_{\text{B}} T_{\text{BKT}}. \quad (3.6)$$

Bei $F < 0$, oberhalb von T_{BKT} werden freie Vortizes thermisch induziert. Einzelne Vortizes haben eine höhere Entropie als Paare. Deren Erzeugung liefert daher einen Gewinn an Entropie.

Theoretische Vorhersagen aus der BKT-Theorie für den Verlauf der $U(I)$ -Kennlinien (beispielsweise [91]) und das temperaturabhängige Widerstandsverhalten (beispielsweise [89]) erlauben eine Identifizierung eines BKT-Phasenübergangs auf Basis zweier unabhängiger Experimente.

In elektronischen Transportexperimenten führt die Strom-induzierte Lorentzkraft zum Aufbrechen der Vortex-Antivortex-Paare und damit des Vortex-Gitters beim Phasenübergang. Dieses Aufbrechen wiederum zeigt sich charakteristisch in einem nicht-linearen Verlauf der $U(I)$ -Kennlinien unterhalb von T_{BKT} [89, 93–95]:

$$U(I, T) = I^{\alpha(T)}, \quad (3.7)$$

$$\alpha(T) = 1 + \frac{J(T)\pi}{k_{\text{B}}T}. \quad (3.8)$$

Bei der kritischen Temperatur T_{BKT} wird demnach und mittels Gleichung 3.6 der Exponent $\alpha(T_{\text{BKT}}) = 3$ erwartet.

Abbildung 3.2 zeigt die experimentelle Untersuchung eines BKT-Phasenübergangs am Beispiel einer Heterostruktur aus $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$ [92]. Die Teilabbildungen 3.2a und 3.2b zeigen die Auswertung der $U(I)$ -Kennlinien. Unterhalb von T_{BKT} nimmt die Nicht-Linearität zu mit größer werdendem α . Bei kleinen Strömen zeigen sich experimentell Abweichungen vom Potenzgesetz, was auf Randeffekte und die endliche Größe (Englisch: Finite Size Effect, FSE) der 2D Probe zurückgeführt wird [91, 92].

3.1 Berezinskiĭ-Kosterlitz-Thouless-Übergang

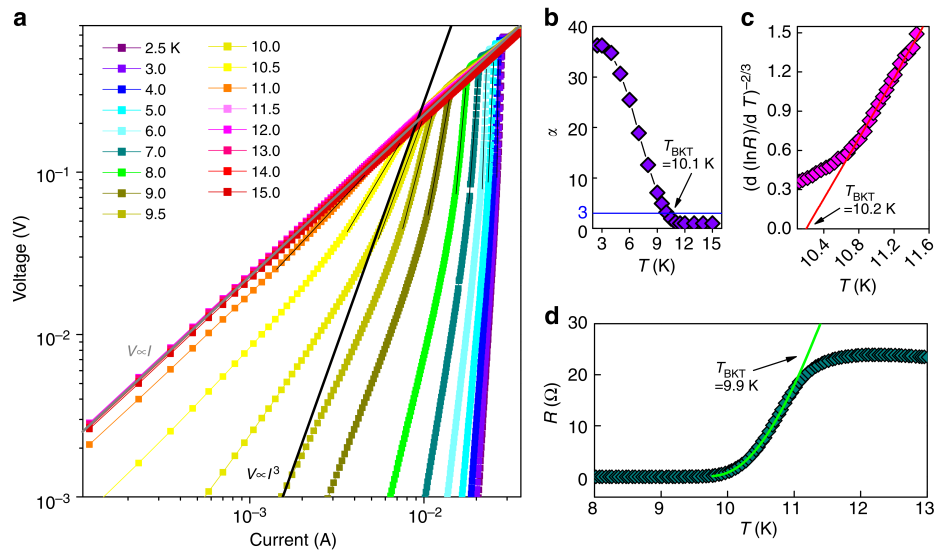


Abbildung 3.2: Experimentelle Untersuchung der BKT-Natur des Phasenübergangs in einer Heterostruktur aus $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$. **(a)** Strom-Spannungs-Kennlinien in einer doppelt-logarithmischen Auftragung. Die schwarzen Linien sind Anpassungen der Daten mittels Potenzgesetz im BKT-Übergangsbereich bei verschiedenen Temperaturen. Die graue Linie entspricht dem Verlauf $U \propto I$ im Normalleiter während die schwarze, lange Linie das Verhalten $U \propto I^3$ mit $\alpha = 3$ darstellt. **(b)** Temperaturabhängigkeit des Exponenten α , extrahiert aus den Messdaten aus **(a)**. Die blaue Gerade bei $\alpha = 3$ liefert $T_{\text{BKT}} = 10,1 \text{ K}$.

(c) $R(T)$ -Abhängigkeit aufgetragen in der Darstellung $[\text{d} \ln(R)/\text{d}T]^{-2/3}$ über T . Die durchgezogene, rote Linie entspricht dem Verlauf wie er am BKT-Phasenübergang erwartet wird. Der Schnittpunkt mit der Abszisse liefert die Übergangstemperatur mit $T_{\text{BKT}} = 10,2 \text{ K}$. **(d)** $R(T)$ -Abhängigkeit der Heterostruktur. Die Anpassung mit Hilfe der theoretischen Formel 3.9 (grüne Linie) ergibt $T_{\text{BKT}} = 9,9 \text{ K}$.

Die Abbildung ist mit Genehmigung von Nature abgedruckt aus Nature Communications 5, 4247, Q. L. He, H. Liu, M. He, Y. H. Lai, H. He, G. Wang, K. T. Law, R. Lortz, J. Wang, I. K. Sou, „Two-dimensional superconductivity at the interface of a $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$ heterostructure“ (2014) [92].

3.2 Anisotropie des oberen kritischen Magnetfelds

Die $R(T)$ -Abhängigkeit bietet eine zweite Möglichkeit, das Vorliegen eines BKT-Phasenübergangs zu überprüfen. Nahe des Phasenübergangs wird gemäß Halperin und Nelson [94] ein exponentielles Verhalten erwartet:

$$R \propto R_n \exp \left(-b / \sqrt{\frac{T}{T_{\text{BKT}}} - 1} \right) \quad (3.9)$$

mit R_n , b : Materialparameter.

Die Teilabbildungen 3.2c und 3.2d zeigen die $R(T)$ -Daten und Auswertungen von He u. a. [92]. Die Darstellung $[\ln(R)/dT]^{-2/3}$ über T vereinfacht die Auswertung zu einem linearen Verlauf. Alternativ wird die $R(T)$ -Kurve mittels Formel 3.9 angepasst. Beide Auswertungen liefern T_{BKT} , der Materialparameter b ist dabei in der Größenordnung 1 [89, 92]. Mit $U(I)$ und $R(T)$ existieren somit zwei unabhängige Messmethoden zur Untersuchung der Signaturen eines BKT-Phasenübergangs im elektronischen Transportverhalten.

Signaturen eines Phasenübergangs nach BKT mit $T_{\text{BKT}} \approx 190$ mK wurden beispielsweise beim Grenzflächensystem $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) beobachtet [13, 96]. Auch bei den Kupraten wurde ein topologischer Phasenübergang diskutiert [97, 98]. In den 2D Bilagen aus BBO und BPO werden die Charakteristika eines topologischen Phasenübergangs nach BKT ebenfalls beobachtet [25]. Die diesbezüglichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 7.3 dargestellt und diskutiert. Im Rahmen der Veröffentlichung zu diesem Thema [25] fand eine fruchtbare Zusammenarbeit mit S. Gorol und T. Kopp aus der Theorie-Gruppe am gemeinsamen Lehrstuhl statt. An dieser Stelle sei auf die theoretischen Arbeiten von S. Gorol zu diesem Thema verwiesen [99, 100].

3.2 Anisotropie des oberen kritischen Magnetfelds

Die phänomenologische Theorie von Ginzburg und Landau von 1950 beschreibt die Supraleitung, insbesondere den supraleitenden Phasenübergang nahe des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} [81]. Sie beschreibt ein effektives, freies Energiefunktional. Die Ableitung des Funktionals nach dem Ordnungsparameter und

3.2 Anisotropie des oberen kritischen Magnetfelds

nach dem Vektorpotential liefert die beiden Ginzburg-Landau (GL) Gleichungen. Daraus werden wiederum zwei charakteristischen Längen eines Supraleiters abgeleitet, die magnetische Eindringtiefe λ_L und die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge ξ_{GL} . Die magnetische Eindringtiefe wurde zuerst von den Brüdern London 1935 hergeleitet [101] und ist nach ihnen benannt. Sie gilt als Maß für das Abklingen eines äußeren Magnetfelds im Inneren eines supraleitenden Materials:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 q^2 n_s}} \quad (3.10)$$

(m : Teilchenmasse, μ_0 : magnetische Feldkonstante, q : Ladung der supraleitenden Ladungsträger und n_s : supraleitende Ladungsträgerdichte). Die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} gilt als die charakteristische Länge eines Supraleiters, auf welcher der Ordnungsparameter und die Cooper-Paardichte (benannt nach Cooper [102]) variieren können. Beide Längen sind temperaturabhängig und divergieren bei $T \rightarrow T_c$. Für ξ_{GL} gilt:

$$\xi_{GL}(T) = \frac{\xi_{GL}(0 \text{ K})}{\sqrt{1 - T/T_c}} \quad (3.11)$$

In den Lehrbüchern von Buckel [103] und Tinkham [104] sind die Grundzüge der Ginzburg-Landau-Theorie und Herleitungen der charakteristischen Längen dargestellt.

Im Ginzburg-Landau-Modell ist das obere kritische Magnetfeld gegeben mit:

$$H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2(T)} \quad (3.12)$$

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} (\text{magnetisches Flussquantum}). \quad (3.13)$$

Die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds nahe T_c ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Kohärenzlänge mittels Gleichung 3.11 zu $H_{c2}(T) \propto (1 - T/T_c)$.

3.2 Anisotropie des oberen kritischen Magnetfelds

In einem anisotropen Material ergibt sich eine Anisotropie für H_{c2} in Abhängigkeit davon, ob das äußere Magnetfeld senkrecht oder parallel angelegt wird. Speziell für 2D supraleitende Filme, deren Dicke d_{SL} kleiner ist als die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{\text{GL}}(T)$, gilt nach Tinkham und Harper [105, 106] für die kritischen Felder $H_{c2,\perp}$ und $H_{c2,\parallel}$:

$$H_{c2,\perp}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\text{GL}}^2(T)}, \quad (3.14)$$

$$H_{c2,\parallel}(T) = \frac{\sqrt{12}\Phi_0}{2\pi\xi_{\text{GL}}(T)d_{\text{SL}}}. \quad (3.15)$$

Wie für einen 3D isotropen Supraleiter wird auch für einen 2D dünnen Film, bei dem das Magnetfeld senkrecht zur Ebene angelegt wird, eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur erwartet: $H_{c2,\perp}(T) \propto (1 - T/T_c)$ [107]. Wird das externe Magnetfeld parallel zur 2D supraleitenden Ebene angelegt zeigt sich die Anisotropie in einem wurzelförmigen Temperaturverlauf $H_{c2,\parallel}(T) \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$ [107]. Abbildung 3.3a zeigt experimentelle Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der kritischen Felder $H_{c2,\perp}$ und $H_{c2,\parallel}$ eines 2D Niob-Films [107]. In dieser Veröffentlichung von Chun u. a. wird der Unterschied und der Übergang in der Dimensionalität anhand von 2D dünnen und dicken Niob-Schichten gezeigt und diskutiert.

Die vollständige Winkelabhängigkeit von H_{c2} über θ wird experimentell durch schrittweise Variation der Richtung des äußeren Magnetfelds gegenüber der Ebene der supraleitenden 2D Schicht untersucht. Basierend auf den theoretischen Ergebnissen von Ginzburg und Landau leitete Tinkham eine Relation für den Verlauf von $H_{c2}(\theta)$ ab [105, 106, 108]:

$$\left| \frac{H_{c2}(\theta) \sin \theta}{H_{c2,\perp}} \right| + \left(\frac{H_{c2}(\theta) \cos \theta}{H_{c2,\parallel}} \right)^2 = 1 \quad (3.16)$$

Die starke Anisotropie von H_{c2} äußert sich in einer peakförmigen Spitze im parallelen Feld bei $\theta = 0$, vergleiche Abbildung 3.3b. Die Abbildung zeigt zum Vergleich auch die Messergebnisse eines dicken Films, deren Kurve deutlich flacher verläuft. Das Verhältnis der beiden kritischen Feldwerte $H_{c2,\parallel} / H_{c2,\perp}$ kann daher

3.3 Schwache Lokalisierung und Anti-Lokalisierung

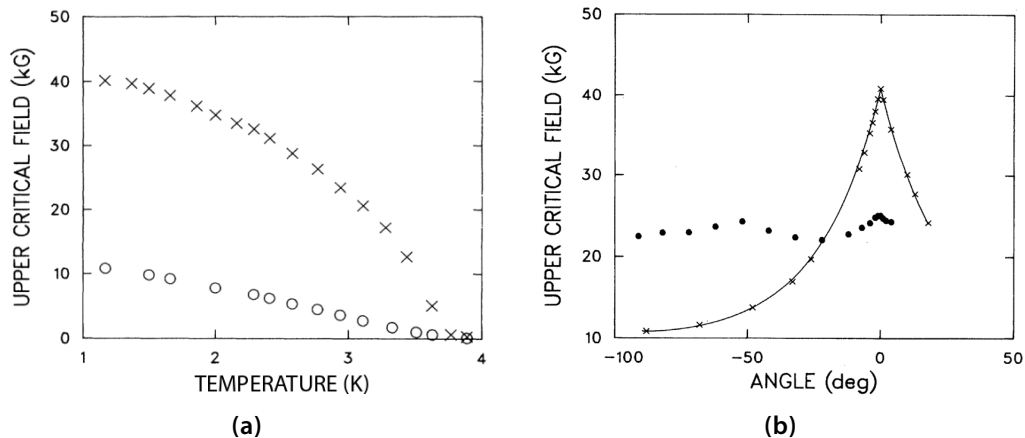


Abbildung 3.3: Anisotropie des Magnetotransports eines dünnen Niob-Films. **(a)** Temperaturabhängigkeit der kritischen Magnetfelder $H_{c2,||}$ (Kreuzchen) und $H_{c2,⊥}$ (Kreise) eines dünnen 2D Niob-Films. Wird das Magnetfeld senkrecht zur Filmebene angelegt folgen die kritischen Magnetfeldwerte einem linearen Verlauf (vergleiche Gleichung 3.11 und 3.14). Parallel zur Filmebene wird ein wurzelförmiger Verlauf (vergleiche Gleichung 3.11 und 3.15) beobachtet. **(b)** Winkelabhängigkeit des kritischen Magnetfelds $H_{c2}(θ)$ einer Monolage Niob (Kreuzchen) und eines dicken 3D Niob-Films (Punkte). Die Linie entspricht einer Anpassung der Messdaten des dünnen Niob-Films mit Hilfe der Gleichung 3.16 von Tinkham. 10 kG entsprechen 1 T. Der Anisotropiefaktor beträgt etwa 4.

Die Abbildung ist mit Genehmigung der American Physical Society abgedruckt aus Phys. Rev. B **29**, 4915, C. S. L. Chun, G.-G. Zheng, J. L. Vicent und I. K. Schuller, „Dimensional crossover in superlattice superconductors“ (1984) [107].

als Maß für die Stärke der Anisotropie verwendet werden. Ist der sogenannte Anisotropieparameter größer als 2 wird nach Chun u. a. von einem 2D Verhalten ausgegangen [107].

3.3 Schwache Lokalisierung und Anti-Lokalisierung

Der Begriff der Lokalisierung geht auf Mott zurück [109, 110] und beschreibt die Lokalisierung von Elektronen in einem 1D Leiter aufgrund von Störungen. Dabei fällt die Wellenfunktion der Elektronen mit zunehmendem Abstand von der Störung exponentiell ab und der Widerstand wird bei tiefen Temperaturen $T \rightarrow 0$ K

3.3 Schwache Lokalisierung und Anti-Lokalisierung

unendlich hoch [109]. In drei Dimensionen sind Elektronen in einem Metall gewöhnlich nicht lokalisiert; 2D Systeme – wie beispielsweise in dünnen Filmen – stellen einen Grenzfall dar [109]. Abrahams u. a. schlugen erstmals für einen 2D Leiter einen Korrekturterm für den elektrischen Widerstand vor, der logarithmisch mit sinkender Temperatur wachsen sollte [111]. Dieser Beitrag zum elektronischen Transportverhalten in 2D wird als schwache Lokalisierung (Englisch: Weak Localization, WL) bezeichnet. Es handelt sich um einen quantenmechanischen Korrekturterm, der auf Lokalisierung durch Interferenzeffekte der elektronischen Wellenfunktion aufgrund der Streuung von Leitungselektronen an Gitterfehlern eines Metalls beruht. Dieser zusätzliche Beitrag kann im elektronischen Transportverhalten durch Anlegen eines transversalen externen Magnetfelds detektiert werden. Zur Erklärung dieses Effekts werden im Folgenden Sequenzen aus dem anschaulichen Bild von Bergmann genauer betrachtet [109, 112]. Auf frühere Arbeiten von Anderson und Langer und Neal sei hiermit ebenfalls verwiesen [113, 114].

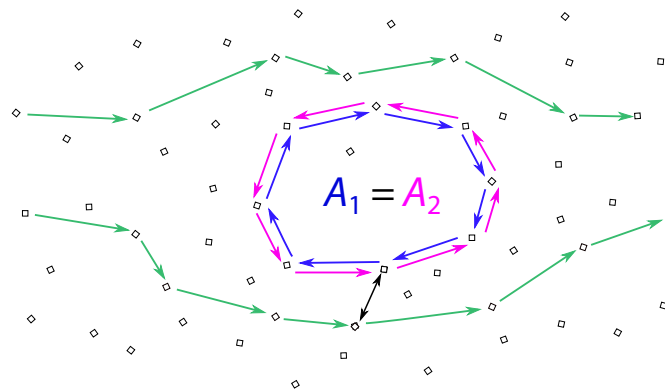


Abbildung 3.4: Schematische Skizze möglicher Diffusionspfade eines Leitungselektrons von einem Ortspunkt zu einem zweiten. Die schwarzen Quadrate stellen Gitterdefekte dar, an denen elastische Streuprozesse stattfinden, welche die Richtung des Elektrons ändern. In blau und pink ist ein Diffusionspfad eingezeichnet mit zwei gegenläufigen Streusequenzen, deren Wahrscheinlichkeitsamplituden gleich sind $A_1 = A_2 = A$. Im Falle einer schwachen Anti-Lokalisierung gilt für die Wahrscheinlichkeitsamplituden $A_1 = -A_2$. Skizze nach P. Seiler [115].

3.3 Schwache Lokalisierung und Anti-Lokalisierung

Abbildung 3.4 skizziert Diffusionspfade der Leitungselektronen im Metall im Zustand der ebenen Welle e^{ikr} von einem Punkt zu einem zweiten (grüne Pfeile). Durch elastische Streuprozesse an Gitterdefekten (schwarze Quadrate) werden sie aus ihrem Impulszustand herausgestreut und ändern dabei ihre Vorzugsrichtung [109]. Inelastische Streuprozesse sind thermisch aktiviert und bei tiefen Temperaturen wesentlich seltener. Sie werden durch die inelastische Lebensdauer τ_i charakterisiert [109]. Nach dieser Zeitspanne geht die Phasenkohärenz der gestreuten Elektronenwelle verloren.

Das Leitungselektron auf dem blauen Pfad in der Schleife in Abbildung 3.4 wird durch mehrere Streuprozesse und entsprechende Impulsänderungen elastisch gestreut. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Streuprozess in der Schleife ist A_1 . Die gegenläufige Streusequenz auf dem pinken Pfad mit der Amplitude der Streuung A_2 endet ebenfalls im gleichen Endzustand. Die Amplituden der Streuungen sind demnach im Endzustand identisch $A_1 = A_2 = A$ und phasenkohärent, da die Übergangswahrscheinlichkeit für beide Streusequenzen gleich ist [109]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Schleife entspricht dem Betragsquadrat der Summe der Wahrscheinlichkeitsamplituden der beiden Pfade [109]:

$$P = |A_1 + A_2|^2 = \underbrace{|A_1|^2 + |A_2|^2}_{\text{klassisch}} + \underbrace{2A_1A_2^*}_{\text{qm}} = 4A^2 \quad (3.17)$$

Der dritte Summand beschreibt die quantenmechanischen (qm) Interferenzeffekte der komplementären Teilwellen des Elektrons auf den beiden gegenläufigen Pfaden, blau und pink dargestellt in Abbildung 3.4. Im Falle konstruktiver Interferenz bedeutet dieser zusätzliche Term $2|A|^2$ eine räumliche (schwache) Lokalisierung des Elektrons und somit im Vergleich zur klassischen Beschreibung eine Erhöhung des Widerstands im elektronischen Transportverhalten [109]. Bei höheren Temperaturen geht durch inelastische Streuung die feste Phasenbeziehung des Elektrons zwischen A_1 und A_2 und somit der Effekt der schwachen Lokalisierung verloren.

Der beschriebene Interferenzeffekt kann durch externe Einwirkungen manipuliert werden. Das Anlegen eines äußeren Magnetfelds senkrecht zum dünnen Film

3.3 Schwache Lokalisierung und Anti-Lokalisierung

beispielsweise führt in Analogie zum Aharonov-Bohm-Effekt zur Phasenverschiebung der komplementären Teilwellen des Elektrons relativ zueinander [109, 116]. Dadurch wird die Interferenz der Teilwellen modifiziert. Sie geht im Mittel über alle Schleifen in der Probe verloren und der elektronische Widerstand des Dünnsfilms wird dadurch reduziert [109, 112]. Abbildung 3.5 (oben) zeigt die Widerstandskurven eines dünnen Mg-Films. Die schwache Lokalisierung bei $B = 0$ T wird bei tiefen Temperaturen mit zunehmendem Feld reduziert [109, 112].

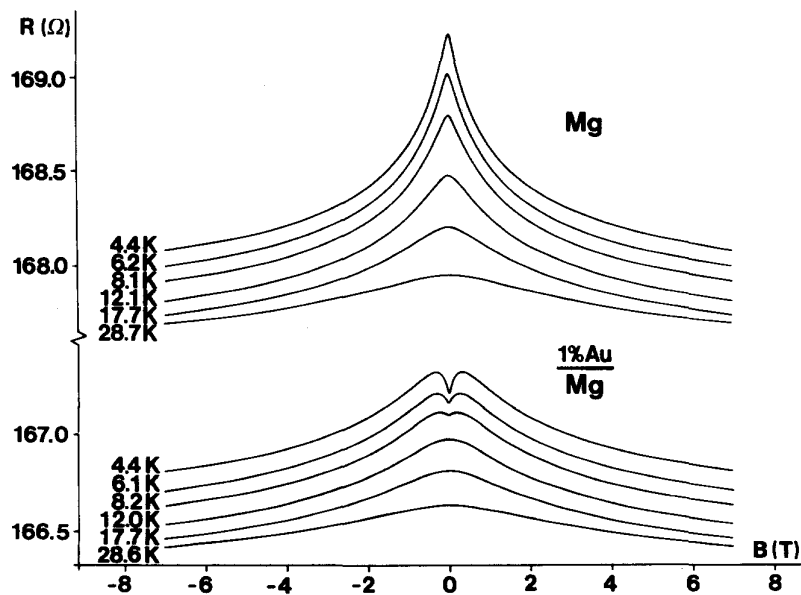


Abbildung 3.5: Magnetowiderstandskurven eines Metallfilms aus reinem Magnesium (oben) und nach einer Bedampfung mit wenigen Goldatomen (1 % einer Atomlage, unten) bei verschiedenen Temperaturen von 4,4 K bis 28,7 K. Magnesium ist ein Leichtmetall und hat eine sehr kleine Spin-Bahn-Kopplung; Gold hingegen verfügt über eine starke Spin-Bahn-Kopplung [112]. Durch das Hinzufügen der Goldatome auf dem Mg-Film wird eine ausgeprägte Veränderung im Kurvenverlauf des Magnetowiderstands im Bereich kleiner Magnetfelder um 0 T bei tiefen Temperaturen beobachtet. Es wird ein Vorzeichenwechsel in den Magnetowiderstandskurven detektiert. Das Gold induziert eine ausgeprägte Spin-Bahn-Streuung, welche die Spins der komplementär gestreuten Wellen gegenläufig rotiert. Dadurch verändert sich die Interferenz von konstruktiv zu destruktiv [112].

Die Abbildung ist mit Genehmigung von Elsevier abgedruckt aus Physics Reports **107**, 1, 1–58, G. Bergmann, „Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons“ (1984) [112].

3.3 Schwache Lokalisierung und Anti-Lokalisierung

Magnesium ist ein Metall mit kleiner Ordnungszahl und mit sehr kleiner Spin-Bahn-Wechselwirkung [109]. Elemente mit hoher Kernladungszahl wie beispielsweise Gold verfügen über eine starke Spin-Bahn-Kopplung [109]. Die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung dieser Streuzentren wiederum führt dazu, dass die Streuprozesse nicht mehr Spin-erhaltend stattfinden. Werden die Elektronenspins der beiden Durchlaufrichtungen relativ zueinander um 2π gedreht, dann interferieren die beiden Streuwellen destruktiv. Dies führt zu einer Abnahme des elektrischen Widerstands und einer sogenannten schwachen Anti-Lokalisierung (Englisch: Weak Anti-Localization, WAL) der Elektronen [109].

Im Falle der WAL wird im externen Magnetfeld (Abbildung 3.5 unten) zunächst der Beitrag durch den Verlust der Phasenkohärenz des Elektronenspins reduziert, der Widerstand nimmt von $B = 0$ T mit steigender Feldstärke zu bis zu einem Maximum. Hier ist die Interferenz neutral und die Elektronenspins sind im Mittel um den Winkel π zueinander verdreht. Anschließend kommt es wie bei der schwachen Lokalisierung zu einer Reduktion des Widerstands mit zunehmender Feldstärke [109, 112].

Hikami, Larkin und Nagaoka leiteten als Erste einen Ausdruck für die Quantenkorrektur der Magnetoleitfähigkeit für das WAL-Szenario her [24]. Die theoretischen Parameter sind die Spin-Bahn-Kopplungszeit τ_{so} und die inelastische Lebensdauer τ_i . Es erfolgt eine Umformung der Streuzeitnotation in eine Schreibweise mittels der effektiven Magnetfelder, das Spin-Bahn-Feld $B_{so} \propto 1/\tau_{so}$ und das inelastische Streufeld $B_i \propto 1/\tau_i$ [117]. Für die Lokalisierung gilt $B_i \gg B_{so}$ und für die Anti-Lokalisierung $B_i \ll B_{so}$ [118].

Wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in einem Materialsystem unter Annahme eines effektiven Ein-Band-Modells eine dreifache Spinwindung an der Fermi-Kante erzeugt, erhält man gemäß Iordanskii, Lyanda-Geller and Pikus (ILP) folgenden Korrekturterm für die Magnetoleitfähigkeit [115, 117, 119]:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{e^2}{\pi h} \left[\Psi\left(\frac{B}{B_{so} + B_i}\right) - \frac{1}{2} \Psi\left(\frac{B}{B_i}\right) + \frac{1}{2} \Psi\left(\frac{B}{2B_{so} + B_i}\right) \right] \text{ mit} \quad (3.18)$$

$$\Psi(x) = \ln(x) + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{x}\right). \quad (3.19)$$

3.3 Schwache Lokalisierung und Anti-Lokalisierung

Bei der Funktion ψ handelt es sich um die Digamma-Funktion [120].

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurde der Magnetowiderstand (Englisch: Magneto Resistance, MR) eines dünnen Metallfilms aus BPO gemessen und untersucht. Die Anpassung der Messergebnisse in Kapitel 6.4 wurde von P. Seiler im Rahmen seiner theoretischen Doktorarbeit „Anti-Localization in Oxide Heterostructures“ [115] auf Basis des ILP-Formalismus durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit erstellt.

Der Flächenwiderstand (Englisch: Sheet Resistance) eines Dünnsfilms ist unabhängig von der Breite w und der Länge l des Messstegs $R_s = R \frac{w}{l}$. Der untersuchte BPO-Film ist nicht strukturiert – w und l sind also nicht exakt bekannt. Daher musste ein geometrischer Faktor f_{geo} in den Fitprozess eingeführt werden wie folgt:

$$MR(B) = \frac{R_s(B) - R_s(0)}{R_s(0)} = \frac{1}{1 + f_{\text{geo}} R(0) \Delta\sigma(B)} - 1 \quad (3.20)$$

$$\text{mit } R_s = f_{\text{geo}} R. \quad (3.21)$$

Ebenfalls mit Hilfe des ILP-Formalismus ist es Seiler u. a. gelungen, die WAL-Effekte am bekannten Grenzflächensystem LAO/STO aufzulösen [117]. Für mehr Details zum theoretischen Hintergrund dieser Arbeit wird daher auf die Veröffentlichung zum Thema und die Doktorarbeit von P. Seiler verwiesen [115, 117].

4 Experimentelle Methoden

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mittels gepulster Laserablation (Englisch: Pulsed Laser Deposition, PLD) hergestellt. Im Folgenden werden die Methode im Allgemeinen und die verwendeten Parameter für das Wachstum der in dieser Arbeit untersuchten dünnen Filme aus der BBO-BPO-Familie im Speziellen beschrieben.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Untersuchung heteroepitaktischer Dünnschichten aus BBO und BPO. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (Englisch: X-ray Diffractometry, XRD) werden die Proben hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, der Schichtdicke und der Epitaxie untersucht. Das elektrische Transportverhalten der Dünnschichten wird mittels temperaturabhängiger Widerstandsmessungen $R(T)$, Strom-Spannungs-Kennlinien $U(I)$ und Untersuchungen des magnetfeldabhängigen Transports $R(B)$ charakterisiert. Die technischen Besonderheiten dieser Methoden werden im Folgenden vorgestellt.

4.1 Filmdeposition mittels gepulster Laserablation

Abbildung 4.1 zeigt das Funktionsprinzip der gepulsten Laserablation schematisch. Ein hochenergetischer Laserstrahl mit einer Pulsdauer von etwa 25 ns wird in einer Vakuumkammer auf ein Target fokussiert (Abbildung 4.1a). Das zu abblasierende Targetmaterial kann poly- oder einkristallin sein. Die Laserenergie wird in einer dünnen Schicht an der Targetoberfläche absorbiert. Wird der energetische Schwellwert für die Ablation erreicht, wird das Material unter Ausbildung einer Plasma-Wolke (Englisch: Plume) aus dem Target herausgeschlagen. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich der sogenannte Heizer mit dem Substrat (Abbildung 4.1b), auf dem das abgetragene Material deponiert wird. Das Substrat

4.1 Filmdeposition mittels gepulster Laserablation

wird geheizt, um thermisch aktivierte Diffusionsprozesse und eine kristalline Anordnung der Atome im Dünnsfilm zu ermöglichen. Sind die Depositionsparameter, wie zum Beispiel die Energiedichte auf dem Target, der Hintergrunddruck und die Wachstumstemperatur optimal eingestellt, so ist die Stöchiometrie von Target und Film gleich. Eine ausführliche Beschreibung des PLD-Prozesses findet sich beispielsweise in den Referenzen [121–123].

Der stöchiometrische Materialtransfer ist einer der großen Vorteile der gepulsten Laserablation gegenüber anderen Beschichtungsverfahren. Mit dieser Methode können einkristalline, hochqualitative Filme mit komplexer Stöchiometrie hergestellt werden. Weiter können über die Pulsrate und Anzahl der Laserpulse die Wachstumsrate und Schichtdicke der dünnen Filme gesteuert werden. Dies ermöglicht eine exakte Reproduzierbarkeit der Schichtsysteme. So gelingt insbesondere auch die Herstellung von funktionalen oxidischen Heterostrukturen mit definierten Grenzflächen, die wiederum aufgrund ihrer neuen physikalischen Eigenschaften großes Forschungsinteresse wecken [1–3, 6].

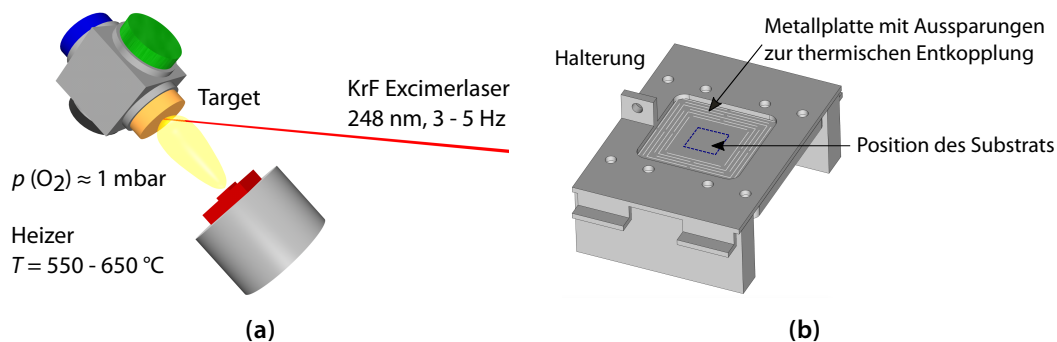


Abbildung 4.1: Prinzipbilder zur Filmherstellung mittels gepulster Laserablation. **(a)** Ein ausgewähltes Target am sogenannten Targetarm wird von einem hochenergetischen Laserstrahl getroffen. Aufgrund der hohen Leistungsdichte auf der Targetoberfläche wird unter Ausbildung eines Plasmaplumes Material aus dem Target herausgeschlagen. Die angegebenen Parameter sind die verwendeten Standardwerte für die Herstellung der Filme aus der BBO-Familie. **(b)** Das Material im Plume wird auf einem geheizten Substrat auf dem Heizer abgeschieden.

Prinzipbilder von A. Herrnberger.

4.1 Filmdeposition mittels gepulster Laserablation

Nachteile im Probenherstellungsprozess ergeben sich daraus, dass die Stöchiometrie des Ausgangsmaterials nur durch Austausch des Targets variiert werden kann. Die Wachstumsparameter jedes Targetmaterials müssen individuell eingestellt werden. Dadurch ist die Filmherstellung mittels PLD vergleichsweise teuer und zeitaufwendig.

Abbildung 4.2 zeigt ein Foto der verwendeten PLD-Kammer. Sie ist über eine Transferkammer mit dem sogenannten Load-Lock verbunden. Über diese Schleusenkammer mit kleinem Volumen können die verwendeten Targets und Heizer mit Substraten zügig ein- und ausgeschleust werden ohne das Vakuum in der Hauptkammer zu brechen. Weiter können über die Transferkammer eine weitere PLD-Kammer, eine Sputterkammer und eine Argon-Ionenätzanlage erreicht werden, so dass Targets und Proben innerhalb des gesamten Anlagensystems im Vakuum transferiert werden können. Mit diesem Aufbau werden luftempfindliche Proben über mehrere Arbeitsschritte hinweg in situ prozessiert. Der Restgashintergrunddruck in den Ultrahochvakuumkammern liegt im Bereich von 10^{-8} mbar bis 10^{-7} mbar.

Das Kernstück des Labors ist der KrF-Excimerlaser (LPX300, Lambda Physik) mit einer Wellenlänge von 248 nm und einer Pulsdauer von 25 ns. Beim Durchlaufen des optischen Strahlengangs wird ein homogener Teil des Laserstrahls über eine Blende ausgewählt und mittels abbildender Optik auf die Targetoberfläche fokussiert (siehe Abbildungen 4.1 und 4.2). Die maximale Laserpulsenergie beträgt 1500 mJ. Die Filme aus der BBO-BPO-Familie werden im Energiebereich von 550 mJ bis 750 mJ bei einer Laserpulsrate von 3 Hz bis 5 Hz gewachsen. Die mittlere Energiedichte eines Pulses auf der Oberfläche des Targets beträgt dabei etwa 2 J/cm^2 .

Vor der Deposition einer Dünnschichtprobe müssen das Target und das Substrat als Träger des Films vorbereitet werden. Die Filme dieser Arbeit wurden – mit Ausnahme der im Anhang A.4 gezeigten Variation des Substratmaterials – ausschließlich auf (001)-orientierten, einkristallinen SrTiO_3 -Substraten hergestellt. Die Substrate wurden bei den Firmen MaTeck GmbH (Jülich) und Crystal GmbH (Berlin) bezogen und sind einseitig poliert. Es werden Substrate der Größe $5 \times 5 \text{ mm}^2$ mit

4.1 Filmdeposition mittels gepulster Laserablation

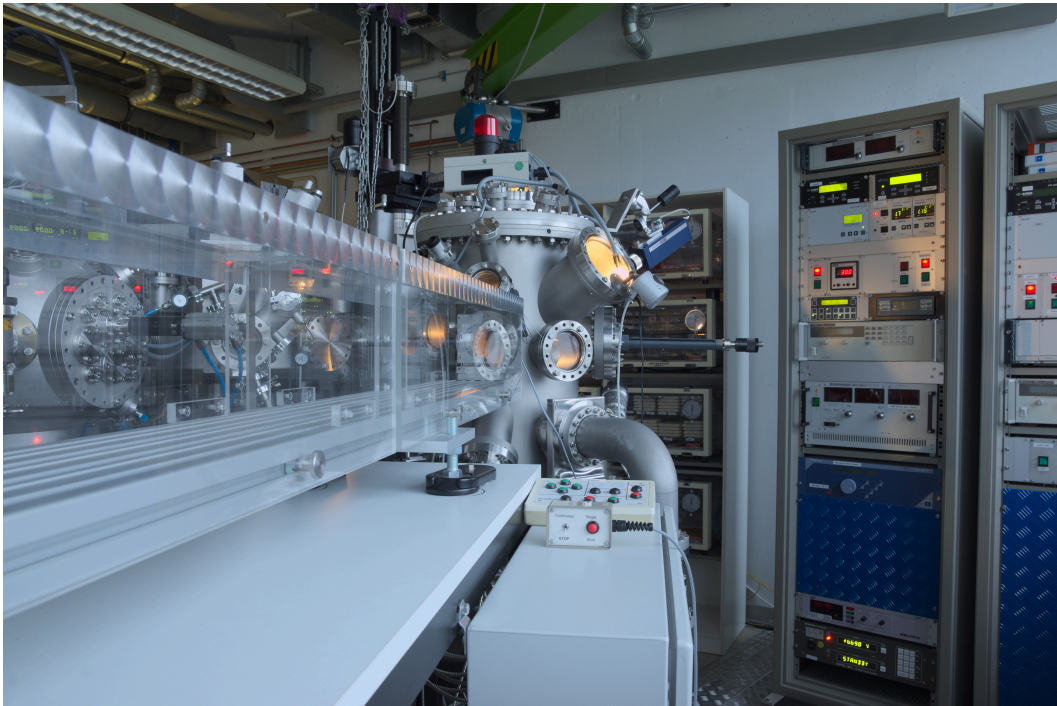


Abbildung 4.2: Foto der in dieser Arbeit verwendeten Depositionskammer PLD-2. Der optische Weg des Lasers (links im Bild) führt in die Kammer. Dort trifft der Laser während des Filmwachstums auf das Targetmaterial. Die Temperatur der Probe wird mit Hilfe eines Pyrometers indirekt gemessen, welches außerhalb der Kammer montiert ist (rechts, oben im Bild).

einer Dicke von 1 mm beschichtet. In einem Standard-Reinigungsprozess wird jedes Substrat vor der Deposition 10 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und anschließend auf Linsenpapier nass poliert. Darauf folgend wird das Substrat nochmals für 10 min in Aceton und abschließend für 10 min in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. So kann sichergestellt werden, dass beispielsweise unerwünschte Hydroxidanlagerungen von der Substratoberfläche entfernt werden.

Mit Hilfe eines Ätzprozesses kann eine reine TiO_2 -Termination der Substratoberfläche erreicht werden [47, 48]. Da dieser aufwendige Terminierungsprozess keinen messbaren positiven Einfluss auf die Qualität der in dieser Arbeit hergestellten Filme hatte und – im Gegensatz zu beispielsweise $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [9, 13] – auch nicht die Grenzfläche zwischen Substrat und Film untersucht wurde, wird

4.1 Filmdeposition mittels gepulster Laserablation

im Rahmen dieser Arbeit auf eine reine TiO_2 -Termination der Substratoberfläche verzichtet und nur das oben beschriebene Standard-Reinigungsverfahren angewandt.

Um einen guten thermischen Kontakt des gereinigten Substrats mit dem Heizer zu erreichen wird das gereinigte Substrat mit Leitsilber auf diesem fixiert (G3303A, Plano GmbH, für 30 min bei etwa 75°C getrocknet). Substrat und Heizer werden anschließend in die Ablationskammer transferiert.

Die stöchiometrischen, polykristallinen PLD-Targets für Filme aus BBO und BPO wurden von der Firma Sindlhauser Materials GmbH (Kempten) mit einem Durchmesser von circa 2 cm hergestellt. Die Reinheit des gepressten Targetmaterials beträgt mindestens 99,9 % bei höchstmöglicher Dichte. Das polykristalline BBPO-Target mit der nominellen Zusammensetzung $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ wurde bereits 1998 bei der Firma HiTec gekauft [75].

Standardmäßig werden alle Targets vor jeder Ablation auf Sandpapier (VSM, Korn 320) poliert und mit Stickstoff abgeblasen bevor sie in die PLD-Kammer eingeschleust werden. In der Kammer ist ein drehbarer Targethalter installiert. Auf diesem finden bis zu vier Targets Platz (siehe Abbildung 4.1a). Dieser Revolverkopf wird für die Herstellung komplexer Heterostrukturen genutzt. Um die Kontaminierung der drei nicht verwendeten Targets im Revolver während der Ablation zu verhindern, werden diese mit Hilfe einer Metallkappe geschützt. Der letzte Reinigungsschritt vor der Filmherstellung ist die sogenannte Präablation. Das außerhalb der Kammer von den Ablationsspuren des vorherigen Prozesses gereinigte Target wird in diesem Schritt in der Kammer mit den gleichen Parametern mit dem Excimerlaser prozessiert wie später beim Wachstum der eigentlichen Probe. Während der Präablation und auch bei der späteren Ablation wird der Targethalter mäanderförmig bewegt, wodurch der Laserspot mittig auf dem Target eine Fläche von etwa $10 \times 8 \text{ mm}^2$ abrasiert. Durch diese standardisierte Reinigung der Targets soll ein homogener Abtrag des Targetmaterials und damit eine gute Reproduzierbarkeit der hergestellten Proben sichergestellt werden.

Die Präablation wird noch bei Raumtemperatur durchgeführt. Danach wird das Substrat mit Hilfe eines UHV-Laserheizsystems (LH 140, Firma Surface systems

4.1 Filmdeposition mittels gepulster Laserablation

+ technology GmbH & Co.KG, Hückelhoven) auf die Wachstumstemperatur geheizt. Dazu wird bis zum Erreichen der Wachstumstemperatur die Leistung des Infrarot-Lasers ($\lambda = 938 \text{ nm}$) schrittweise erhöht, der auf die Rückseite der Metallplatte des Heizers trifft auf der das Substrat fixiert ist (Abbildung 4.1b). Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Pyrometers außerhalb der Kammer (Kleiber 270 B), welches die Emission direkt unter dem Substrat misst. Das Laserheizsystem verfügt weiter über ein internes Pyrometer. Dieses ist parallel zum Infrarot-Laser von unten auf die Substratträgerplatte gerichtet.

Der Sauerstoff-Hintergrunddruck während der Präablation, des Aufheizvorgangs und der eigentlichen Filmherstellung beträgt $p(\text{O}_2) \approx 1 \text{ mbar}$. Der Hintergrunddruck wird mittels eines Massendurchflussreglers (MKS PR4000) eingestellt.

Die Filme aus der BBO-BPO-Familie wachsen bei Temperaturen zwischen 550°C und 650°C . Der Aufheizvorgang dauert etwa 30 min bis 45 min. Nach der Stabilisierung der Temperatur wird die Probe mit einer Laserpulsrate von 3 Hz bis 5 Hz hergestellt. Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt dabei etwa 5 cm und das Target steht unter einem Winkel von 45° zum Laserstrahl (siehe Abbildung 4.1). Für den Abkühlschritt und anschließenden Temperprozess wird der Hintergrunddruck auf 400 mbar Sauerstoff erhöht. Die Probe wird innerhalb von 3 min auf circa 400°C abgekühlt und dort für mindestens 17 min mit Sauerstoff (Reinheit mindestens 99,999 %) beladen und getempert. Im weiteren Verlauf wird wieder der Basisdruck der Kammer eingestellt.

Epitaktisches Wachstum

Nach der Ablation des Targetmaterials durch einen Laserpuls kommen im Plasmaplume Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen und Atomcluster an der einkristallinen Substratoberfläche an. Abhängig von den Wachstumsparametern, insbesondere der Substrattemperatur, der Laserenergie und der Laserpulsrate, welche die Ankunftsrate der Teilchen auf dem Substrat mit steuert, können verschiedene Prozesse stattfinden: wenn Teilchen nicht an der Oberfläche elastisch reflektiert werden, finden Desorption und Adsorption, Diffusionsprozesse, chemische Re-

4.1 Filmdeposition mittels gepulster Laserablation

aktionen und Nukleationsprozesse statt. Im Ergebnis dieser Prozesse wächst der Film auf der Substratoberfläche [124].

Üblicherweise wird zwischen drei Wachstumsmodi unterschieden. Welcher Wachstumsprozess im Einzelfall auftritt, hängt von den freien Energien der Substrat- und Filmoberfläche und der Substrat-Film-Grenzfläche ab [124]. Beim Lagenwachstum (Englisch: Layer-by-Layer-Growth) oder auch Frank-van-der-Merwe-Wachstum wächst der Film Lage für Lage [125–127]. Die freie Energie der Substratoberfläche ist dabei größer als die Summe der freien Energie der Filmoberfläche und der Grenzfläche [124]. Die Gitterfehlانpassung ist gering, wodurch eine gute Benetzung des Substrats mit dem Filmmaterial gewährleistet wird. Beim Inselwachstum oder auch Volmer-Weber-Wachstum ist die Wechselwirkung der Atome des Filmmaterials untereinander stärker [128]. Durch hohe Oberflächenbeweglichkeit der Filmatome bei der Nukleation verbinden sie sich daher zu Inseln. Ein Lagenwachstum kann nach Erreichen einer kritischen Dicke in Inselwachstum übergehen. Dieser kombinierte Wachstumsprozess wird nach Stranski und Krastanow benannt [129] und tritt häufig bei epitaktischer Verspannung auf [124].

Die Gitterfehlانpassung (Englisch: Lattice Mismatch) f zwischen dem Filmmaterial und dem Substrat ist zusätzlich zu den PLD-Wachstumsparametern ein weiterer Einflussfaktor, der den Wachstumsprozess maßgeblich steuert. Quantitativ wird die Gitterfehlانpassung f wie folgt definiert [121]:

$$f = \frac{a_S - a_F}{a_F} \text{ mit} \quad (4.1)$$

a_S : Gitterkonstante des Substrats und

a_F : Gitterkonstante des Filmmaterials.

Andere Quellen beziehen f auf die Gitterkonstante des Substrats [124, 130]. In der vorliegenden Arbeit findet jedoch die Definition aus 4.1 Anwendung. Bei einem Mismatch $|f| \lesssim 8\%$ übernimmt das Filmmaterial im Allgemeinen die Struktur des Substrats und wächst zunächst verspannt auf diesem auf [127, 133].

4.1 Filmdeposition mittels gepulster Laserablation

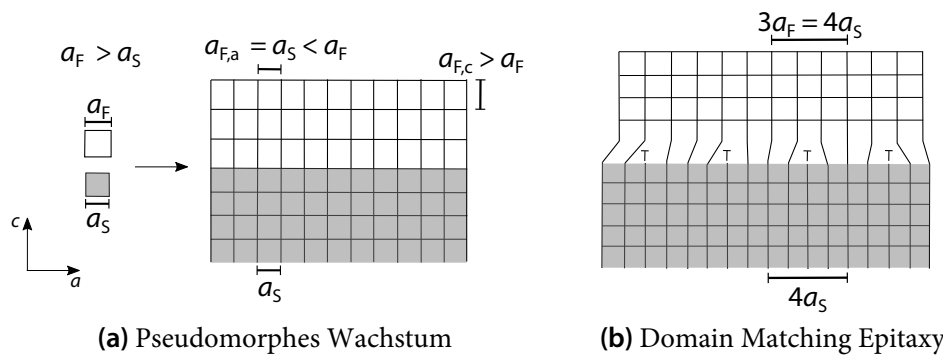


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung zum pseudomorphen Wachstum (a) und zur Domain Matching Epitaxy (b) in Anlehnung an [130, 131]. (a) Elastische Spannungen bei der Heteroepitaxie führen zu einer Streckung des kubischen Filmmaterials entlang der Wachstumsrichtung c . (b) An der Grenzfläche bilden sich zunächst wenige Monolagen betreffende Versetzungen aus und anschließend wächst der Film fast vollständig relaxiert auf dem Substrat. Im skizzierten Beispiel passen drei Einheitszellen des Filmmaterials mit kleiner Gitterfehlانpassung auf vier Zellen des Substratmaterials [131, 132].

Bei der Heteroepitaxie stimmen die Gitterkonstanten der Substrat- und Filmmaterialien im Allgemeinen nicht überein. Beim sogenannten pseudomorphen Wachstum auf dem Substrat führen elastische Spannungen in der Filmschicht zu einer tetragonalen Verzerrung in der Wachstumsrichtung [130]. Aufgrund dieser Volumenerhaltungseffekte kommt es zu einer Streckung ($f < 0$) oder Stauchung ($f > 0$) der Einheitszellen entlang der c -Achse.

In Teilabbildung 4.3a ist das pseudomorphe Wachstumsprinzip skizziert. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die mechanische Spannung in der Filmschicht bis zu einem kritischen Wert, bei dem unter Ausbildung von Versetzungen Relaxationsprozesse beginnen [130]. Bei einer hohen Gitterfehlانpassung $|f| \gtrsim 8\%$ kann es zu Texturierung oder polykristallinem Wachstum des Filmmaterials kommen [133].

Vielfache der Einheitszellen des Filmmaterials, sogenannte Domänen, können mit einer wesentlich kleineren Gitterfehlانpassung auf Domänen des Substratmaterials epitaktisch aufgewachsen werden (Englisch: Domain Matching Epitaxy, DME) [131, 132]. Abbildung 4.3b illustriert beispielhaft das Prinzip der DME. So wird beispielsweise Titanitrid auf (100)-orientiertem Silizium in einem Domä-

4.2 Röntgendiffraktometrie

nenverhältnis 3 zu 4 epitaktisch aufgewachsen obwohl der Gitterfehlpassungswert der Einheitszellen circa 25 % beträgt [132, 133]. Der Mismatch der Domänen beträgt weniger als 4 % [132].

Die Gitterfehlpassung von BaBiO_3 auf SrTiO_3 kann mittels Gleichung 4.1 berechnet werden. Für $|f|$ ergibt sich mit $a_S = 3,905 \text{ \AA}$ [41] und $a_F = 4,35 \text{ \AA}$ [34] ein Wert von 10 %. Dieser Wert ist demnach größer als der oben diskutierte typische Grenzwert für epitaktisches Wachstum. In Kapitel 5 soll daher im Rahmen der strukturellen Untersuchungen der in dieser Arbeit hergestellten dünnen Filme insbesondere die Frage diskutiert werden, ob die Filmmaterialien der BBO-Familie epitaktisch auf STO aufgewachsen werden können. Zur weiteren Untersuchung von Grenzflächeneffekten in Heterostrukturen aus BBO und BPO ist ein epitaktisches Wachstum von großer Bedeutung.

4.2 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie werden die Proben dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, der Schichtdicke und der Epitaxie untersucht. Hierzu steht ein Diffraktometer der Marke Philips (X'Pert MPD) mit Euler-Wiege zur Verfügung (siehe Abbildung 4.4). Das Anodenmaterial der verwendeten Röntgenröhre besteht aus Kupfer. Daraus ergibt sich das charakteristische Röntgenspektrum mit $\lambda(\text{Cu-K}_\alpha) = 0,154 \text{ nm}$ (Photonenenergie 8048 eV).

Zur Überprüfung der Phasenreinheit der hergestellten Proben wird standardmäßig von jedem Dünnsfilm ein Diffraktogramm in $\theta/2\theta$ -Geometrie gemessen. Regelmäßig werden auch Reflektometriemessungen zur Bestimmung der Schichtdicken durchgeführt. Weiter ermöglicht die Euler-Wiege die Aufnahme von Diffraktogrammen in zwei zusätzlichen Winkelkreisen ψ und ϕ (siehe Abbildung 4.4). Damit werden Polfiguren und reziproke Raumkarten (Englisch: Reciprocal Space Map, RSM) zur Untersuchung der Schichtqualität der epitaktischen Dünnsfilme aufgezeichnet.

4.2 Röntgendiffraktometrie

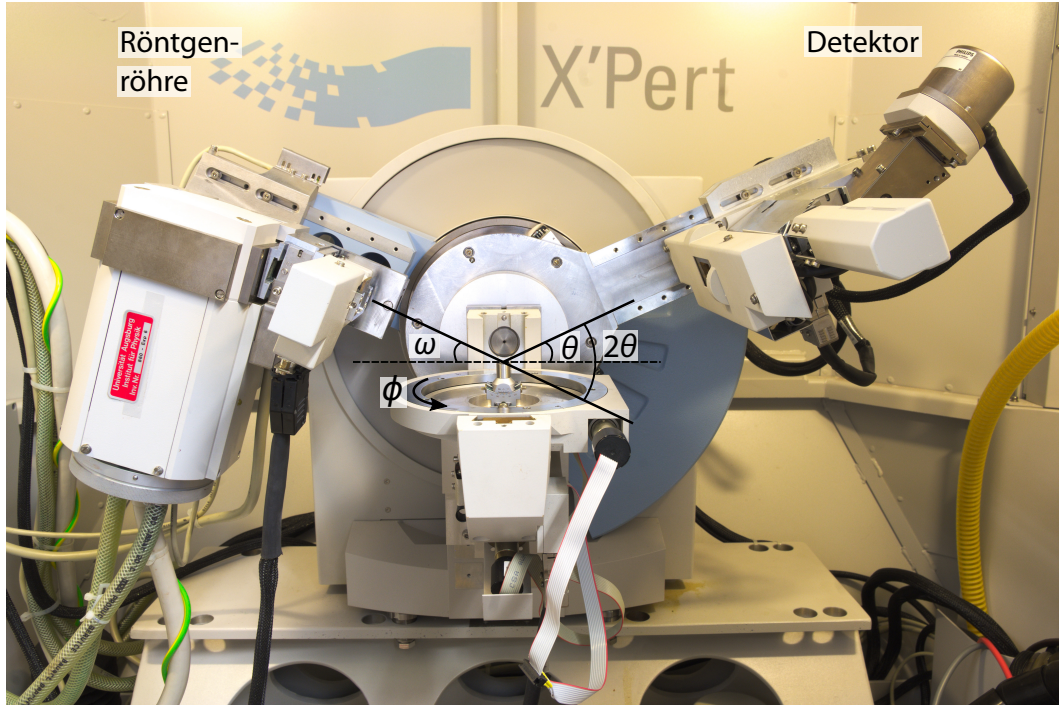


Abbildung 4.4: Foto des Goniometers des X'Pert Röntgendiffraktometers von Philips. Unter dem Winkel $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, auch ω genannt, treffen die von links einfallenden Röntgenstrahlen auf die Probe und werden dort an den parallelen Gitterebenen der dünnen Filme gebeugt. Die reflektierten Röntgenstrahlen treffen unter dem selben Beugungswinkel θ in den Detektor. Der Streuwinkel beträgt insgesamt 2θ . Während des sogenannten $\theta/2\theta$ -Scans bewegen sich die Röntgenröhre und der Detektor mit gleichen Schrittweiten entgegengesetzt zueinander während die Probenposition unverändert bleibt. Mit Hilfe der Euler-Wiege stehen für Polfiguren und reziproke Raumkarten zwei zusätzliche Messkreise zur Verfügung. Mit dem ϕ -Scan kann die Probe in der Ebene um den Streuvektor Q von 0° bis 360° gedreht werden. Mit dem Neigungswinkel $0^\circ \leq \psi \leq 90^\circ$ wird die Probe aus der Beugungsebene hinausgedreht. Damit kann der Dünnfilm bezüglich des Streuvektors verkippt werden. Mit Hilfe des Blendensystems werden Intensität und Auflösungsvermögen je nach Anforderung der Messung eingestellt.

Diffraktogramme

Symmetrische $\theta/2\theta$ -Scans werden regelmäßig von allen hergestellten Proben im Winkelbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ durchgeführt um die Phasenreinheit der dünnen Filme zu überprüfen. Vor jeder Messung wird das Gerät auf den markanten (002)-Substratpeak von SrTiO_3 bei $2\theta = 46,45^\circ$ justiert [41]. Bei Filmen auf (001)-orientierten Substraten wie in dieser Arbeit werden bei c-Achsen-orientiertem Wachstum nur (00 l)-Bragg-Reflexe von Film und Substrat erwartet. Abgesehen von Fremdphasen liefert ein Diffraktogramm bei genauer Analyse der Bragg-Peakpositionen auch Hinweise über Verspannungen im Filmmaterial.

Die Intensitätsverhältnisse der Film- zu Substratpeaks sind proportional zur Dicke des Films. Die Halbwertsbreite der Reflexe ist sensitiv gegenüber Effekten wie Mosaizität des Filmmaterials oder interplanaren Abstandsvariationen der Gitterebenen [130, 134].

In epitaktischen dünnen Filmen können in $\theta/2\theta$ -Scans zwischen den Bragg-Reflexen auch Nebenmaxima, sogenannte Laue-Oszillationen auftreten. Dabei handelt es sich um Intensitätsoszillationen, die aufgrund von Interferenzeffekten des Röntgenlichts an den endlich vielen Netzebenen des einkristallinen Films entstehen. In einem unendlich großen Kristall wiederum werden die Bragg-Reflexe infinitesimal schmal und die Dickenoszillationen können aufgrund der hohen Zahl der Netzebenen nicht mehr beobachtet werden [130].

Treten Laue-Oszillationen in einem Diffraktogramm auf, kann die Zahl der kohärent streuenden, planparallelen Netzebenen mit Hilfe der Laue-Funktion bestimmt werden. Aus der kinematischen Beugungstheorie ergibt sich für (00 l)-

4.2 Röntgendiffraktometrie

Reflexe und unter der Annahme einer kubischen Struktur folgender Intensitätsverlauf [130, 134]:

$$I_{\text{kub}}(Q_z) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{N_{\text{EZ}}}{2} Q_z c\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} Q_z c\right)} \text{ mit} \quad (4.2)$$
$$Q_z = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda},$$

N_{EZ} : Anzahl der Einheitszellen in c-Richtung,

c : Komponente der Gitterkonstante in c-Richtung.

Wird die einkristalline Schichtdicke eines dünnen Filmes mit Hilfe dieses Zusammenhangs bestimmt, kann der Verlust der Kristallinität mit zunehmender Schichtdicke überprüft werden, wenn im Vergleich dazu auch die totale Schichtdicke des Films bekannt ist, welche mittels Reflektometrie untersucht wird. Eine experimentelle Anwendung der Laue-Funktion findet sich in Abschnitt 5.2.

Reflektometrie

Ein großer Vorteil des PLD-Verfahrens liegt darin, über die gezielte Einstellung der Anzahl der Laserpulse eine akkurate Reproduzierbarkeit der Schichtdicken zu gewährleisten. Daher wurden nur ausgewählte Dünnschichten dieser Arbeit zur Bestimmung der Schichtdicken mittels Reflektometrie (Englisch: X-ray Reflectivity, XRR) untersucht. Bei dieser Methode wird üblicherweise im Bereich $0^\circ \leq \theta \leq 5^\circ$ in der symmetrischen $\theta/2\theta$ -Konfiguration gemessen. Dabei macht man sich die Reflexion und Interferenz von Strahlung an Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichen optischen Konstanten zu Nutze [135, 136], in diesem Fall der oberen und unteren Grenzfläche des dünnen Films. Im Gegensatz zu den Laue-Oszillationen ist das Auftreten dieser Kiessig-Oszillationen [135] unabhängig von der Kristallinität der untersuchten Probe.

Typischerweise wird die Intensität der Reflexion über dem Beugungswinkel θ oder dem Streuwinkel 2θ aufgetragen. Für nahezu parallele Einstellung des Primärstrahls zum Dünnschicht findet unterhalb eines kritischen, materialabhängigen

4.2 Röntgendiffraktometrie

Winkels θ_K Totalreflexion statt bevor die Intensität zu größeren Winkeln hin um mehrere Größenordnungen abfällt [135, 136]. In diesem Bereich oszilliert die reflektierte Intensität. Ein lokales Maximum in der Intensität $I(\theta)$ tritt im Falle konstruktiver Interferenz auf, wenn die Phasendifferenz Δ zwischen den an der Filmoberfläche und der Substratoberfläche reflektierten Strahlen ein Vielfaches der Wellenlänge $\Delta = m\lambda$ ist. Dabei gilt für den Zusammenhang zwischen dem Abstand zweier Maxima (beziehungsweise Minima) und der Schichtdicke d [134]:

$$2\theta_{m+1} - 2\theta_m \approx \frac{\lambda}{d}.$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Methoden zur Schichtdickenbestimmung angewandt. Zum einen kann mittels eines Computerprogramms (beispielsweise Reflectivity von PANalytical oder der quelloffenen Software ReMagX) basierend auf dem Parratt-Formalismus [136] die vollständige Intensitätskurve $I(\theta)$ gefittet werden. Aus dieser Anpassung der Messdaten werden die Schichtdicke d und weitere Parameter wie die Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeiten sowie die Materialdichten bestimmt.

Die Anpassung der Messdaten mit Hilfe eines Fits erfordert den Umgang mit vielen Fitparametern. Unabhängig von den optischen Konstanten und den Rauigkeiten kann die Schichtdicke der untersuchten Dünnschichten zum anderen auch durch eine Auswertung der reinen Peakpositionen bestimmt werden. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung ergibt sich folgender linearer Zusammenhang zwischen dem Quadrat des Sinus des Winkels θ und dem Quadrat der Ordnung m der Oszillation [137]:

$$\sin^2 \theta_m = \frac{\lambda^2}{4d^2} m^2 + 2\delta \quad \text{mit} \quad (4.3)$$

$\delta :=$ Realteil des Brechungsindex.

Werden diese beiden Größen gegeneinander aufgetragen, kann aus der Geradensteigung die Schichtdicke d bestimmt werden [137].

Polfiguren

Neben der Überprüfung des c-Achsen-orientierten Wachstums eines Dünnsfilms mittels $\theta/2\theta$ -Scan wird zusätzlich die Epitaxie in der Ebene untersucht. In ϕ zufällig orientierte Kristallite können grundsätzlich ebenfalls eine perfekte Lagenstruktur haben und im $\theta/2\theta$ -Scan somit vollkommen epitaktisch erscheinen. Um die Epitaxie in der Ebene zu prüfen werden deshalb Polfiguren $I_{hkl}(\phi, \psi)$ mit Hilfe des Vier-Kreis-Goniometers mit Euler-Wiege aufgenommen.

Die (110)-Ebenen in einem kubischen beziehungsweise pseudokubischen Kristallsystem wie in BBO und BPO bieten sich dabei aufgrund der hohen Intensitäten für diese Messung an. Für einen ϕ -Scan dieser Ebenen wird die Probe um $\psi = 45^\circ$ geneigt. θ und 2θ werden auf die Bragg'schen Peakpositionen für die (110)-Reflexe fest eingestellt und der Rotationswinkel ϕ von 0° bis 360° während der Messung variiert. In einem kubischen Gitter wird eine vierzählige Symmetrie erwartet, da die Bragg-Bedingung alle 90° erfüllt ist. Wächst ein Film epitaktisch auf einem Substrat, treten die Film- und Substratreflexe im Übrigen bei den gleichen ϕ -Positionen auf.

Für eine vollständige (110)-Polfigur werden ϕ -Scans für verschiedene Neigungswinkel $35^\circ \leq \psi \leq 52^\circ$ mit $\Delta\psi = 1^\circ$ durchgeführt (vergleiche Kapitel 5.2).

Reziproke Raumkarten

Bei Anwendung der bisher beschriebenen $\theta/2\theta$ -Scans entlang der Ordinate (vergleiche Abbildung 4.5a) in symmetrischer Geometrie verfügt der Streuvektor Q nur über eine Komponente in Richtung der Normalen zur Filmebene Q_z . Mittels eines asymmetrischen Scans können aus den Komponenten in der Ebene weitere Informationen über das Wachstumsverhalten der dünnen Filme gewonnen werden. Diese können voll verspannt, das heißt pseudomorph oder teilweise bis vollständig relaxiert auf dem Substrat aufwachsen [130], was sich in der reziproken Raumkarte durch die Positionen der Film- und Substratreflexe zeigt.

Eine reziproke Raumkarte ist eine zweidimensionale Kartierung der Intensität eines Bragg-Reflexes im reziproken Raum und besteht aus mehreren eindimensio-

4.2 Röntgendiffraktometrie

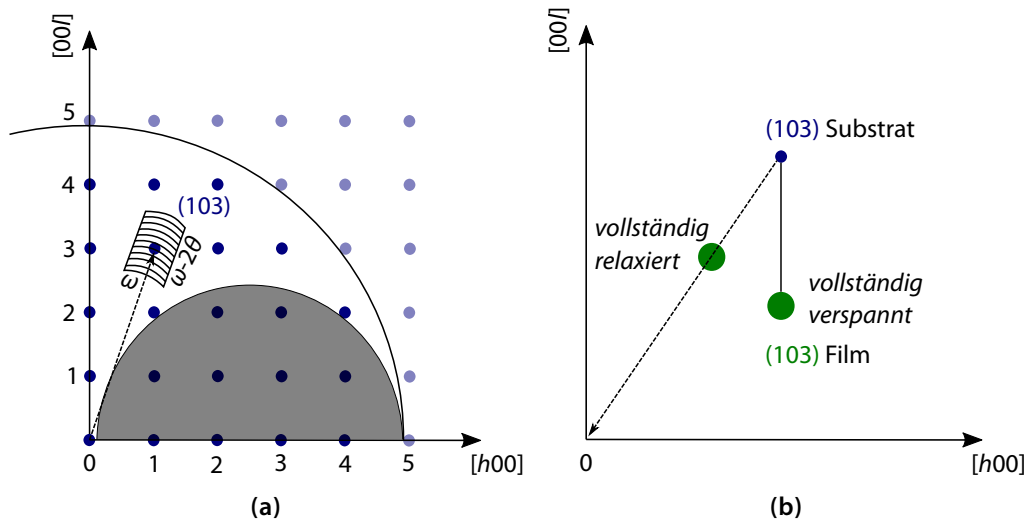


Abbildung 4.5: (a) Skizze des messbaren Bereichs im reziproken Raum nach [134]. Die beobachtbaren Beugungsreflexe sind durch die Wellenlänge der Röntgenstrahlung limitiert. Es können nur Reflexe mit $-2k \leq Q_x \leq 2k$ und $0 \leq Q_z \leq 2k$ mit $Q_x^2 + Q_z^2 \leq 4k^2$ und $k = 2\pi/\lambda$ detektiert werden [134]. Reflexe im grau hinterlegten Halbkreis mit Radius k können aus geometrischen Gründen (streifender Einfall der Röntgenstrahlen bei kleinen Winkeln) nur in Transmission beobachtet werden. Die Intensität der Reflexe im Reflexionsbereich wird weiter vom Strukturfaktor des Kristallgitters determiniert [134, 138]. In der Skizze ist die Kartierung mittels ω -Scans am Beispiel des (103)-Reflexes dargestellt. (b) Darstellung zur Unterscheidung von pseudomorphem und vollständig relaxiertem, epitaktischem Wachstum nach [138]. Eine voll verspannte Schicht übernimmt charakteristischerweise in der Ebene die Gitterkonstante des Substratmaterials. Deswegen ist der Filmreflex unter beziehungsweise über dem Substratreflex, bei gleichem $[h00]$ -Wert zu finden. Der Beugungsreflex eines vollständig relaxierten Films liegt auf der Linie zwischen dem Substratreflex und dem Nullpunkt [138].

nalen Messungen in Q . Hierzu werden ω -Scans aufgenommen mit schrittweiser Variation in 2θ wie in Abbildung 4.5a skizziert. Die Umrechnung der instrumentellen Koordinaten ω und 2θ in die Komponenten des Streuvektors Q_x und Q_z erfolgt mit Hilfe geometrischer Überlegungen, die auf der Laue-Gleichung beruhen [134]:

$$Q_x = k[\cos(\theta - \omega) - \cos(\theta + \omega)] \quad (4.4)$$

$$Q_z = k[\sin(\theta - \omega) + \sin(\theta + \omega)]. \quad (4.5)$$

4.3 Elektrische Transportmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden RSMs von dünnen Filmen aus der BBO-BPO-Familie aufgenommen (siehe Kapitel 5.2). Unter Beachtung der oben diskutierten geometrischen und strukturellen Grundlagen wurden die (103)-Reflexe der Proben kartiert. Diese asymmetrischen Diffraktogramme können technisch realisiert werden, indem dem Gerät ein Offset-Winkel – der Winkel zwischen den (001)-Ebenen und den (103)-Ebenen – vorgegeben und damit die Messgeometrie in die (103)-Ebenen gekippt wird, wo die entsprechenden ω -Scans durchgeführt werden (vergleiche Abbildung 4.5a). Die Umrechnungen der Messergebnisse in den reziproken Raum gemäß den Gleichungen 4.4 und 4.5 wurden mit einem von S. Esser geschriebenen Programm durchgeführt [139]. Da die Messzeit für eine einzelne reziproke Raumkarte unter Verwendung des zum Zeitpunkt der Durchführung verfügbaren Geräts insgesamt circa sechs Tage betrug, wurde diese Methode nur vereinzelt zur Qualitätssicherung eingesetzt.

4.3 Elektrische Transportmessungen

Die Messungen der elektrischen Transporteigenschaften von supraleitenden, dünnen Filmen können durch Leitungs- und Kontaktwiderstandsbeiträge verfälscht werden. Daher werden alle Messungen in Vierleiter-Geometrie (Abbildung 4.6) durchgeführt. Dabei wird in dieser Arbeit über zwei äußere Leitungen ein elektrischer Strom zwischen $5\ \mu\text{A}$ und $10\ \mu\text{A}$ angelegt. Über die zwei inneren Kontakte wird die abfallende Spannung hochohmig abgegriffen und gemäß dem ohmschen Gesetz in den Widerstandswert umgerechnet.

Die temperaturabhängigen Widerstandsmessungen $R(T)$ werden in einem am Lehrstuhl entwickelten Messaufbau (Temperaturregelung mit Hilfe der höhenabhängigen Temperatur in einer Helium-Kanne) oder in einem PPMS (Englisch: Physical Property Measurement System) von Quantum Design durchgeführt. Die Messungen in der Helium-Kanne sind durch die Siedetemperatur des Heliums von 4,2 K begrenzt. Detaillierte Beschreibungen des Messaufbaus finden sich in früheren Doktorarbeiten am Lehrstuhl [96, 140]. Im PPMS kann von Raumtemperatur bis 2 K beziehungsweise mit der Helium-3-Option bis 0,4 K gemessen wer-

4.3 Elektrische Transportmessungen

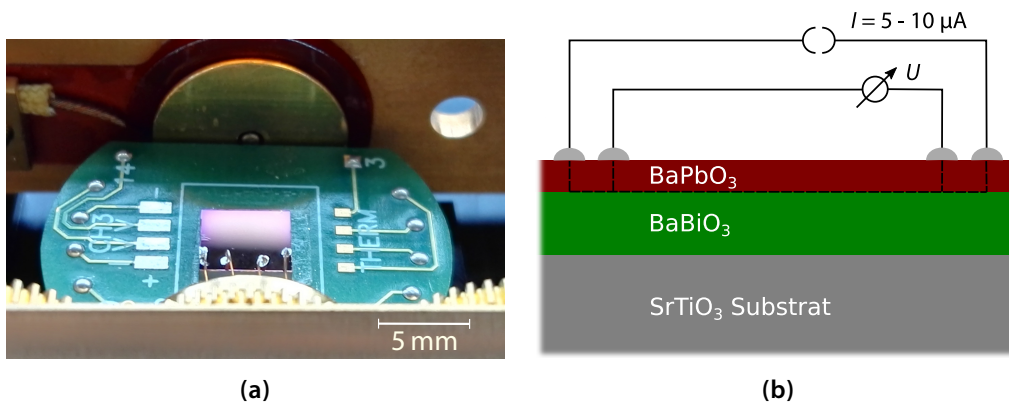


Abbildung 4.6: (a) Foto einer Probe mit einer Bilage BBO/BPO in Vierleiter-Geometrie auf dem Rotator-Puck kontaktiert und im Messstab fixiert. Das Substrat hat eine Größe von $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. (b) Darstellung zur Vierpunkt-Kontaktierung einer Bilage BBO/BPO zur Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften. Die Abschluss-lage aus BPO wird mit Leitsilber und Kupferdrähten leitfähig kontaktiert. Aufgrund der vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit dieser abschließenden Lage (siehe Abschnitt 6.3) kann ein leitfähiger Kontakt des Dünnsfilms bis zur Grenzfläche zwischen BPO und BBO realisiert werden (gestrichelte, schwarze Linien). Die BPO-Schichten sind zwischen 10 nm und 50 nm dick, die Kontakte liegen auf der Probe typischerweise circa 3 mm entfernt voneinander.

den [141]. Weiter kann ein Magnetfeld von bis zu 14 T an die Probe angelegt werden, womit Messungen des Magnetowiderstands und des Hall-Effekts durchgeführt werden. Mit Hilfe eines optionalen Rotators sind auch winkelabhängige Experimente möglich [142].

Für die Transportmessungen in longitudinaler Geometrie R_{xx} (wie in Abbildung 4.6b gezeigt, im Folgenden kurz R) wird die Widerstandsoption des PPMS im AC-Modus betrieben. Jeder Datenpunkt wird dabei als Mittel der Messwerte mit unterschiedlicher Polarität des angelegten Stroms berechnet. So können DC-Offset-Spannungen eliminiert werden [143].

Zur Untersuchung der Strom-Spannungs-Kennlinien $U(I)$ der Proben wird die „Electrical Transport“-Option des PPMS verwendet [144]. Zur Aufnahme der Kennlinien wird dabei an die Probe in longitudinaler Vierpunkt-Geometrie ein

4.3 Elektrische Transportmessungen

Wechselstrom mit sägezahnförmiger Amplitude angelegt und die Antwort der Probe am Spannungsabgriff gemessen [144].

Für Messungen des Hall-Effekts werden die Proben in Vierleiter-Geometrie mit transversaler Anordnung R_{yx} kontaktiert. Um longitudinale Widerstandsbeiträge zu vermeiden, sollten die Spannungskontakte dabei auf Null-Feld-Potential sein. Verbleibende Störbeiträge können mit Hilfe einer Antisymmetrisierung

$$R_{yx}(B) = \frac{1}{2}(R(B) - R(-B)) \quad (4.6)$$

korrigiert werden. Mit Hilfe von Hall-Effekt-Experimenten unter Verwendung einer definierten Hall-Geometrie kann beispielsweise die Art der Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) und insbesondere auch die Ladungsträgerdichte n bestimmt werden.

Probenkontaktierung

Strukturierungsmethoden wie Fotolithografie, nasschemisches Ätzen oder Argon-Ionenstrahlätzen mit Hilfe von Schattenmasken sind in der Dünnschichtarbeit am Lehrstuhl bestens etabliert. Um eine potentielle chemische Degeneration der dünnen Filme durch beispielsweise Säuren, Fotolack und Aceton zu verhindern, wurden die Proben dieser Arbeit jedoch nicht strukturiert.

Auch der Materialabtrag mittels Argonionen, der am Lehrstuhl als Alternative zum nasschemischen Ätzen etabliert ist und unter Zuhilfenahme von Schattenmasken auch in situ durchgeführt werden kann, birgt Nachteile in sich. Aufgrund der hohen notwendigen Energien werden die Proben während des Ätzprozesses erwärmt. Weiter besteht die Gefahr, dass insbesondere an den Filmkanten der Struktur Argonionen in das Filmmaterial implantiert werden.

Um die bei beiden Methoden zu erwartenden Störeffekte zu vermeiden, wurden die Filme dieser Arbeit zerstörungsfrei mit Kupferdrähten und Leitsilber an den Filmoberflächen kontaktiert (Abbildung 4.6), was bei dieser Art von Proben aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit der BPO-Schicht möglich ist. Fotolithografisch mittels Ionenstrahlätzen strukturierte Proben reproduzieren qua-

4.3 Elektrische Transportmessungen

litativ das temperaturabhängige $R(T)$ -Verhalten der Bilagen (vergleiche Kapitel A.3).

5 Strukturelle Charakterisierung der hergestellten Dünnschichten

Abbildung 5.1 zeigt ein Foto dreier Dünnschichten, die im Rahmen dieser Arbeit mittels PLD hergestellt wurden. Der BaBiO_3 -Film (links im Bild) zeigt entgegen den Erwartungen für einen Isolator einen metallischen Glanz mit goldener Farbe. Dies entspricht den Beobachtungen wie sie in der etablierten Literatur von Sleight u. a. beschrieben werden [21, 53]. Der dünne Film aus BaPbO_3 (rechts im Bild) ist bräunlich gefärbt. Die Bilage (Mitte im Bild) bestehend aus den beiden Schichten aus BBO und BPO – mit der gleichen Gesamtschichtdicke wie die Filme links und rechts – ist schwarz mit einem lila-bläulichen Schimmer.

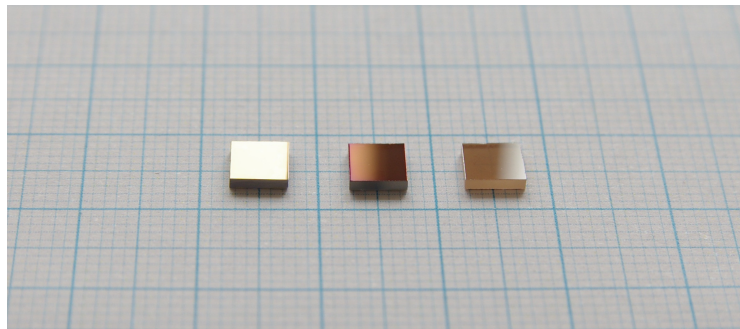


Abbildung 5.1: Foto dreier in dieser Arbeit hergestellter Proben. Die dünnen Filme wurden mittels PLD auf Substraten aus SrTiO_3 hergestellt. Beim linken Dünnschicht handelt es sich um BBO auf STO mit einer Schichtdicke von etwa 43 nm. Rechts im Bild befindet sich ein BPO-Dünnschicht mit einer Schichtdicke von etwa 18 nm. In der Mitte ist eine Bilage abgebildet. Sie besteht aus einer ersten Lage BBO und aus einer zweiten Lage BPO mit der gleichen Gesamtdicke wie die Filme links und rechts. Die Schichtdicke insgesamt beträgt etwa 60 nm. Die Schichtdicken wurden mittels Reflektometrie ermittelt.

5.1 Oberflächentopografie

Um die strukturelle Qualität und die Epitaxie der hergestellten dünnen Filme zu prüfen werden sie mittels Oberflächentopografie und den Methoden der Diffraktometrie intensiv untersucht. Weiter werden in diesem Kapitel Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie einer Bilage aus BBO und BPO gezeigt.

5.1 Oberflächentopografie

Die Oberflächentopografie der hergestellten dünnen Filme wird mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops MultiMode SPM (Digital Instruments) im Tast-Modus untersucht. Dazu rastert eine Cantileversonde aus Silizium, welche auf der dem Detektor zugewandten Seite zur Verbesserung der Reflexion mit Aluminium beschichtet ist, über die Probenoberfläche. Die Cantileverspitze (PPP-NCHR von Nanosensors) hat einen Krümmungsradius unter 10 nm und ermöglicht die Auflösung von Strukturen in der Größenordnung weniger Ångström.

Die aufgenommenen Scans werden mit der quelloffenen Software Gwyddion (Version 2.48) ausgewertet. Ein Maß für die Oberflächenrauigkeit kann mit Hilfe eines quadratischen Mittelwertes (Englisch: Root-Mean-Squared Roughness, *RMSR*) angegeben werden. So beträgt der *RMSR*-Wert eines für die Deposition polierten STO-Substrats wie in Kapitel 4.1 beschrieben beispielsweise etwa 0,35 nm.

Um den Wachstumsprozess von BBO und BPO auf STO-Substraten zu untersuchen, wird die Filmoberfläche direkt im Anschluss an die Herstellung mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Abbildung 5.2 zeigt in den Teilabbildungen 5.2a und 5.2b Ausschnitte der Oberflächentopografien zweier Filme gleicher Schichtdicke. Die Schichtdicken wurden mittels Reflektometriemessungen auf 24 nm bis 25 nm bestimmt. Die Oberfläche des BBO-Films in Abbildung 5.2a lässt einzelne Wachstumslagen erkennen und ist mit einem mittleren Rauigkeitswert von nur 0,28 nm sehr glatt. Im abgebildeten Linienprofil wird erkennbar, dass das Höhenprofil im Messbereich in der Größenordnung von ungefähr 1 nm schwankt, was nur zwei Einheitslagen BBO ($c = 4,35 \text{ Å}$ [34]) entspricht. Im Vergleich dazu sind in Abbildung 5.2b kleine Inselbildungen im BPO-Film erkennbar.

5.1 Oberflächentopografie

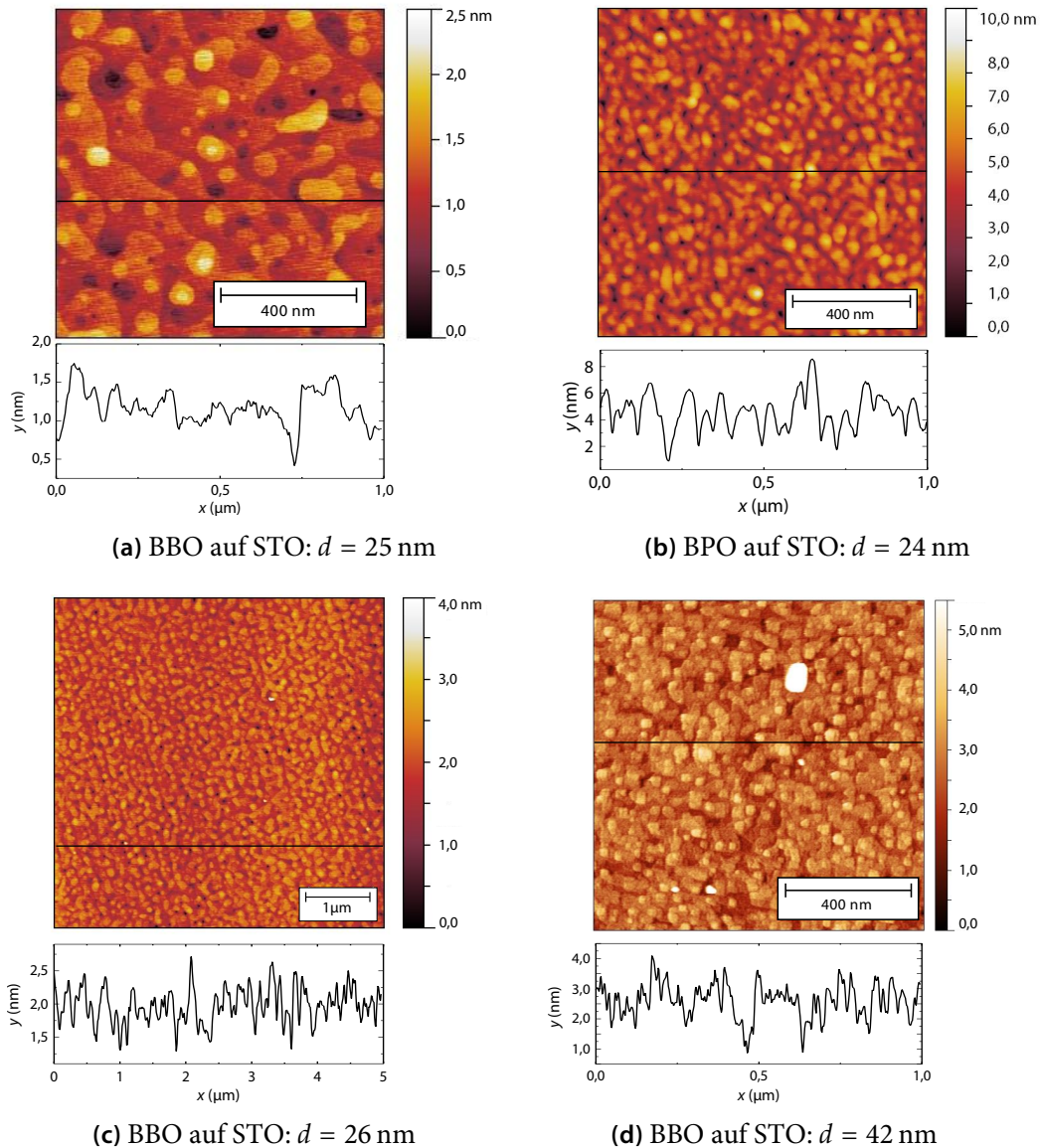


Abbildung 5.2: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberflächentopografien einiger in dieser Arbeit hergestellter Filme aus BBO und BPO auf STO-Substraten. **(a)** Einzelne Wachstumsstadien eines BBO-Films sind erkennbar mit $RMSR = (0,28 \pm 0,05)$ nm. Das extrahierte Linienprofil bewegt sich zwischen 0,5 nm und 1,5 nm. **(b)** Die Oberflächenrauigkeit des BPO-Films auf STO beträgt $RMSR = (1,1 \pm 0,1)$ nm. Das extrahierte Linienprofil schwankt um etwa 4 nm. **(c)** zeigt einen großen Ausschnitt von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ eines BBO-Films mit einer Schichtdicke von 26 nm und $RMSR = (0,34 \pm 0,03)$ nm. **(d)** Die Schichtdicke des abgebildeten BBO-Films beträgt 42 nm und $RMSR = (0,56 \pm 0,09)$ nm. Es sind vereinzelte Cluster erkennbar, die entweder während des Filmwachstums entstanden sind – durch Herausschlagen größerer Materialteile – oder im Nachhinein durch Anlagerungen auf der Filmoberfläche. Abbildung auch veröffentlicht in [25].

5.2 Röntgendiffraktometrie

In der Oberflächentopografie zeigen sich Schwankungen von ungefähr 4 nm, was wiederum fast zehn Einheitslagen BPO ($c = 4,27 \text{ \AA}$ [145]) entspricht.

Auch in einem größeren Scanbereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ zeigt sich, dass die BBO-Filme glatt auf STO-Substraten wachsen ohne größere Inseln oder Ausbildung von Löchern oder Unregelmäßigkeiten (Abbildung 5.2c). Die Rauigkeit nimmt mit der Schichtdicke etwas zu (vergleiche Abbildung 5.2d). Der *RMSR*-Wert eines Films mit einer Schichtdicke von 42 nm liegt bei 0,56 nm und das Höhenprofil schwankt um etwa vier bis fünf Einheitslagen BBO.

Zur Herstellung von Heterostrukturen aus BBO und BPO auf STO-Substraten empfiehlt es sich, aufgrund der wesentlich niedrigeren Rauigkeiten von BBO, dieses als erste Filmschicht auf dem Substrat zu deponieren. Es sind damit glatte Grenzflächen mit einer Rauigkeit in der Größenordnung von wenigen Einheitslagen in den BBO/BPO-Bilagen zu erwarten.

5.2 Röntgendiffraktometrie

Blei-dotiertes BBO ist seit über 40 Jahren als Supraleiter wohlbekannt [20, 21]. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist nun die epitaktische Herstellung von Bilagen aus halbleitendem BBO und metallischem BPO zur Untersuchung der Grenzflächeneffekte, die durch das Aufeinanderschichten der beiden Materialien induziert werden. Um die Wachstumsparameter für die Bilagen zu bestimmen werden zunächst Dünnschichten der Mutterkomponenten BBO und BPO sowie dünne Filme aus $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ hergestellt. Alle hergestellten Proben werden hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften untersucht, insbesondere mit Hilfe von Röntgendiffraktogrammen und Reflektometriemessungen zur Überprüfung der Phasenreinheit und zur Bestimmung der Schichtdicke.

$\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ und BaPbO_3

Abbildung 5.3 zeigt zwei standardmäßig aufgenommene Röntgendiffraktogramme dünner Filme aus BBPO und BPO. Beide Materialien können mittels gepulster Laserablation phasenrein und c-Achsen-orientiert auf (001)-orientierten STO-

5.2 Röntgendiffraktometrie

Substraten hergestellt werden. Aus den jeweiligen θ -Werten der vier Reflexe kann die Gitterkonstante der c-Achse mit Hilfe der Bragg-Gleichung im Mittel berechnet werden.

Die Auswertung der Reflexpositionen ergibt für BPO eine Gitterkonstante der c-Achse von 4,265 Å. Dieser Wert entspricht dem Wert für Bulk-Proben, der in der Literatur gefunden wird [145]. Die Auswertung der Reflexpositionen des BBPO-Films ergibt eine c-Achsen-Gitterkonstante von 4,279 Å. Da in der Mischprobe ein Viertel der Bleiatome durch größere Bismutatome ersetzt ist, entspricht diese leicht größere Gitterkonstante den Erwartungen. Dieser Wert ist kleiner als der Literaturwert 4,35 Å [34] für die Gitterkonstante von reinem BBO. Diese Ergebnisse deuten demnach darauf hin, dass beide Materialien größtenteils relaxiert auf dem STO-Substrat wachsen trotz der hohen Gitterfehlانpassung zwischen Film- und Substratstruktur (siehe Abschnitt „BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen“ ab Seite 62 und Abschnitt 5.3).

Zur Bestimmung der Schichtdicken der Proben wurden Reflektometrieanalysen durchgeführt. Die Messungen einer BBPO- und einer BPO-Probe und die je-

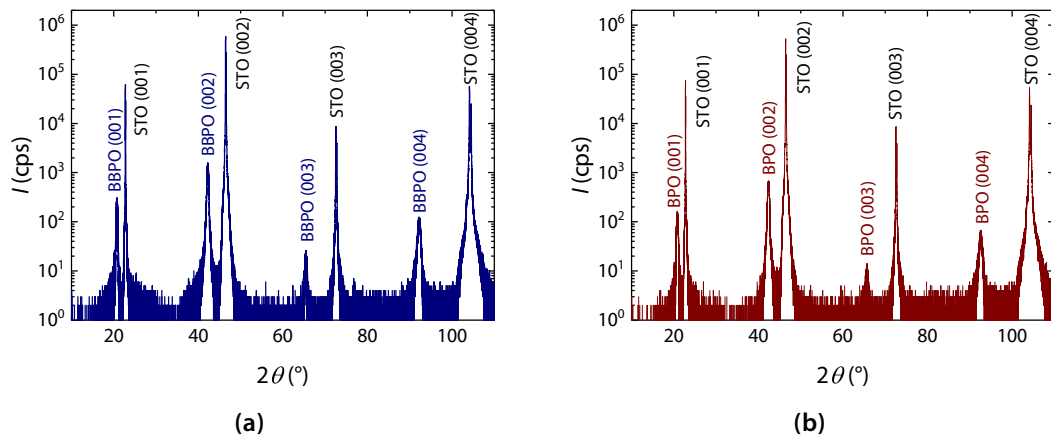


Abbildung 5.3: θ -2 θ -Scans dünner Schichten aus BBPO und BPO auf STO-Substraten mit (001)-Orientierung. (a) Das Röntgendiffraktogramm der Mischprobe aus BBPO zeigt (00 l)-Reflexe und keine Fremdphasenreflexe. (b) Auch die Probe aus reinem BPO zeigt nur (00 l)-Reflexe, welche ein c-Achsen-orientiertes Wachstum des Films bestätigen. Die Intensität I ist als Zählrate pro Sekunde (Englisch: Counts per Second, cps) aufgetragen.

5.2 Röntgendiffraktometrie

weiligen Auswertungen werden in Abbildung 5.4 gezeigt. Die reflektierte Intensität oszilliert wie erwartet abhängig vom Beugungswinkel (vergleiche Kapitel 4.2).

Zunächst wird das Messergebnis eines dünnen Films aus BBPO betrachtet, der unter Verwendung der optimierten Wachstumsparameter mit 60 Laserpulsen hergestellt wurde (Abbildungen 5.4a und 5.4b). Mit Hilfe der ausgeprägten Kiesig-Oszillationen kann die Schichtdicke aus den Positionen der Maxima bestimmt werden gemäß Gleichung 4.3. Die genauen Positionen der Extrema werden durch Gauß-Fits mit OriginPro (Version 2017G) ermittelt. Die Auftragung und Auswertung der Reflexpositionen über der Ordnung der Maxima (Abbildung 5.4b) ergibt eine Schichtdicke von 27 nm für einen Film mit $N = 60$ Laserpulsen.

Der Dünnsfilm aus BPO wurde ebenfalls unter Verwendung der optimierten Wachstumsparameter, aber mit nur 50 Laserpulsen hergestellt (Abbildungen 5.4c und 5.4d). Die Auswertung der Maxima-Positionen ergibt eine Schichtdicke von 17 nm (Abbildung 5.4d). Die Ergebnisse dieser Methode konnten mit Hilfe einer Datenanpassung mit X'PERT Reflectivity von PANalytical (Version 1.3) verifiziert werden (Abbildung 5.4c). Der Fit der Messdaten lieferte ein übereinstimmendes Ergebnis für die Schichtdicke.

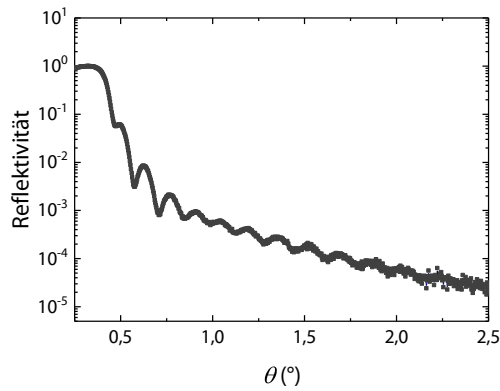
Unter Verwendung der gleichen Wachstumsparameter im PLD-Prozess können damit reproduzierbar Filme mit kontrollierter Schichtdicke hergestellt werden. Die Dicke skaliert linear mit der Anzahl der Laserpulse N .

BaBiO₃

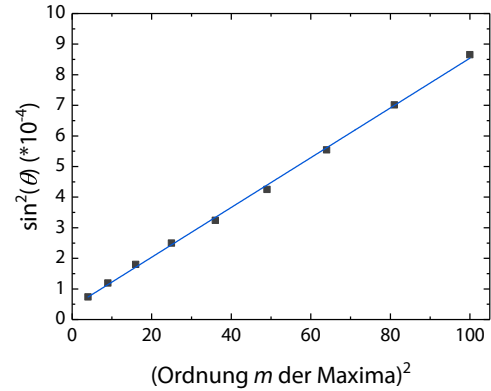
XRD-Daten dünner Filme aus BBO werden in Abbildung 5.5 gezeigt. Im Röntgendiffraktogramm in Teilabbildung 5.5a sind nur (00 l)-Reflexe der Probe und des Substrats zu erkennen. Es treten keine Fremdphasenreflexe auf und c-Achsen-orientiertes Wachstum wird beobachtet. Aus den θ -Werten der Reflexpositionen kann die Gitterkonstante der c-Achse berechnet werden als 4,331 nm. Dieser Wert ist nur leicht kleiner als der Literaturwert für Pulverproben von 4,35 nm [34].

In Abbildung 5.5b ist ein Ausschnitt eines Röntgendiffraktogramms gezeigt. Der (001)-Reflex zeigt signifikante Laue-Oszillationen neben dem Maximum. Mit Hilfe der Laue-Funktion können die Messdaten angepasst werden (Gleichung 4.2,

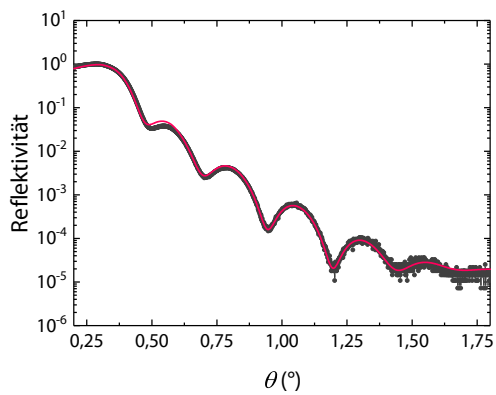
5.2 Röntgendiffraktometrie



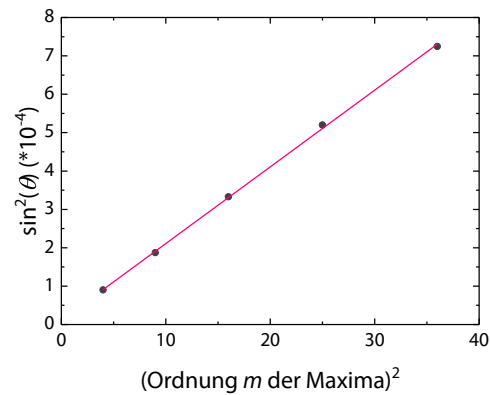
(a) BBPO auf STO: $d = 27$ nm



(b) BBPO auf STO: $d = 27$ nm



(c) BPO auf STO: $d = 17$ nm



(d) BPO auf STO: $d = 17$ nm

Abbildung 5.4: Reflektivität und Schichtdickenbestimmung dünner Schichten aus BBPO ($N = 60$) und BPO ($N = 50$) auf STO-Substraten. (a) Die Messung der Reflektivität der Probe abhängig vom Einfallswinkel zeigt ausgeprägte Maxima. Deren Positionen werden zur Bestimmung der Schichtdicke über der Ordnung m gemäß Gleichung 4.3 aufgetragen in (b). Aus der Geradensteigung kann die Schichtdicke als 27 nm bestimmt werden. (c) Die Messung der Reflektivität der Probe (graue Punkte) abhängig vom Beugungswinkel zeigt ebenfalls ausgeprägte Kiessig-Oszillationen. Eine Anpassung der Messergebnisse (pinke Linie) mit Reflectivity ergibt eine Schichtdicke von 17 nm. Die Positionen der Maxima werden zur Überprüfung der Schichtdicke über der Ordnung m gemäß Gleichung 4.3 aufgetragen in (d). Aus der Geradensteigung kann die Schichtdicke ebenfalls als 17 nm bestimmt werden.

Die Messung in Abbildung (a) wurde nicht am lehrstuhleigenen Gerät sondern von S. Esser in der Arbeitsgruppe von Prof. Moshnyaga an der Georg-August-Universität in Göttingen durchgeführt. Dort wird ein Gerät von Bruker (D8 Advance) für Reflektometriemessungen verwendet.

5.2 Röntgendiffraktometrie

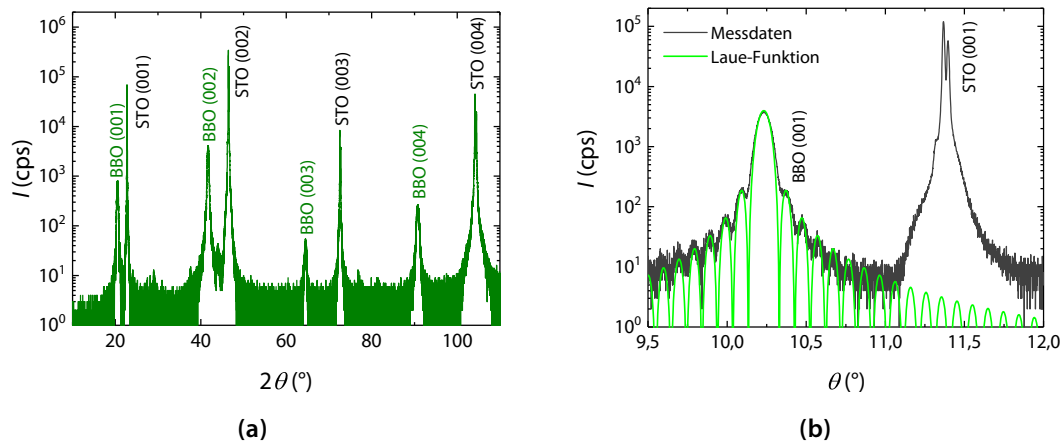


Abbildung 5.5: XRD-Daten dünner Schichten aus BBO auf einem STO-Substrat. **(a)** Das Röntgendiffraktogramm zeigt (001)-Reflexe der Probe und des Substrats und keinerlei Fremdphasenreflexe. **(b)** Vergrößerter Ausschnitt des (001)-Reflexes eines Films mit einer Schichtdicke von 45 nm. Es werden ausgeprägte Laue-Oszillationen um den Bragg-Filmreflex herum beobachtet, welche mit Gleichung 4.2 angepasst werden können (hellgrüne Linie).

grüne Linie). Für die Anzahl der Einheitszellen erhält man aus dem Fit einen Wert von $N_{EZ} = 105$. N_{EZ} multipliziert mit der Gitterkonstante in c ergibt für die kristalline Schichtdicke der Probe 45 nm in guter Übereinstimmung zur totalen Schichtdicke, die mittels Reflektometrie als 43 nm bestimmt wurde. Die Abweichung von nur 2 nm liegt im Fehlerbereich der Anpassung der Laue-Funktion. Weiter kann die Abweichung der Ergebnisse auch durch die unterschiedlichen Messmethoden begründet sein. Dabei werden unterschiedlich große Probenflächen untersucht, so dass Inhomogenitäten der Probendicke zu verschiedenen Ergebnissen führen können. Insgesamt deutet diese dennoch hohe Übereinstimmung darauf hin, dass der Film über seine vollständige Schichtdicke über eine einkristalline Struktur verfügt.

Die Schichtdicken der BBO-Proben wurden ebenfalls mittels Reflektivitätsmessungen bestimmt. Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse einer Probe mit 50 Laserpulsen BBO. Das Fit-Ergebnis der Messdaten mittels Reflectivity in Teilabbildung 5.6a ergibt eine Schichtdicke von 26 nm und die Auswertung der Positionen der Maxima 5.6b in guter Übereinstimmung dazu 27 nm.

5.2 Röntgendiffraktometrie

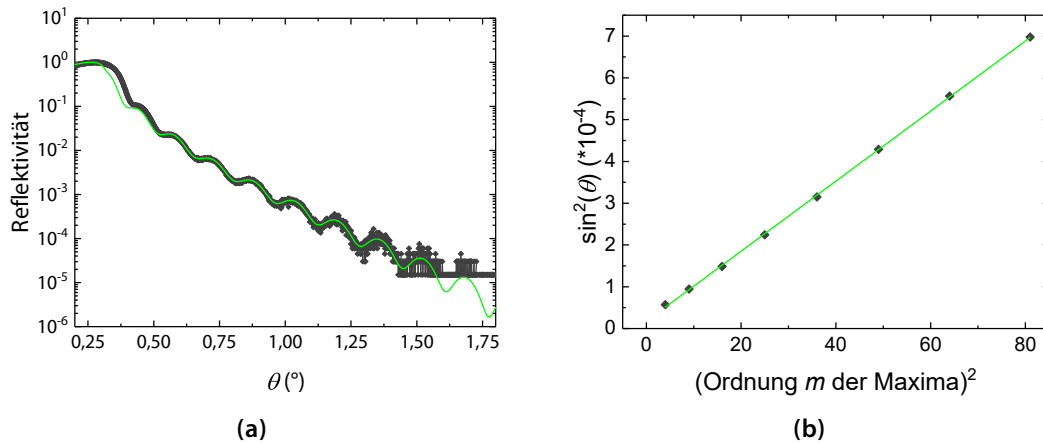


Abbildung 5.6: Reflektivität und Schichtdickenbestimmung einer dünnen Schicht aus BBO auf einem STO-Substrat. (a) Die Messung der Reflektivität der Probe (graue Raute) abhängig vom Beugungswinkel zeigt signifikante Kiessig-Oszillationen. Eine Anpassung der Messergebnisse (hellgrüne Linie) mit Reflectivity ergibt eine Schichtdicke von 26 nm. Die Positionen der Maxima werden zur Überprüfung der Schichtdicke über der Ordnung m gemäß Gleichung 4.3 aufgetragen in (b). Aus der Geradensteigung kann die Schichtdicke zu 27 nm bestimmt werden.

BBO wächst c-Achsen-orientiert auf STO-Substraten auf. Um die Ausrichtung der Struktur in der Ebene zu untersuchen wurde eine Polfigur der (110)-Ebenen eines BBO-Films aufgenommen (Abbildung 5.7). Dazu wird die Probe mit Hilfe des Vier-Kreis-Goniometers aus der Beugungsebene heraus gedreht und um 360° in ϕ -Richtung um die verkippte Achse gescannt. In Abbildung 5.7a sind ϕ -Scans der (110)-Ebenen des Substrat- und des Filmmaterials gezeigt. Nach je 90° wird die Braggsche Bedingung erfüllt und es treten insgesamt vier Reflexe bei den gleichen Winkelpositionen für den Film und das Substrat auf. Die Halbwertsbreite der Filmreflexe in ϕ -Richtung beträgt nur $1,1^\circ$, die der Substratreflexe $0,3^\circ$. Dies deutet auf eine einkristalline Struktur des Films hin, ohne starke Verdrehung der einzelnen Kristallite zueinander. In Abbildung 5.7b ist die vollständige Polfigur der (110)-Filmebenen gezeigt. Dabei handelt es sich um ϕ -Scans, aufgenommen unter Variation des Neigungswinkels ψ . Wie für eine kubische Kristallstruktur mit vierzähliger Symmetrie erwartet treten vier Reflexe auf. Insgesamt zeigt die Polfiguranalyse, dass die untersuchten Filmebenen parallel zu den Substratebenen ori-

5.2 Röntgendiffraktometrie

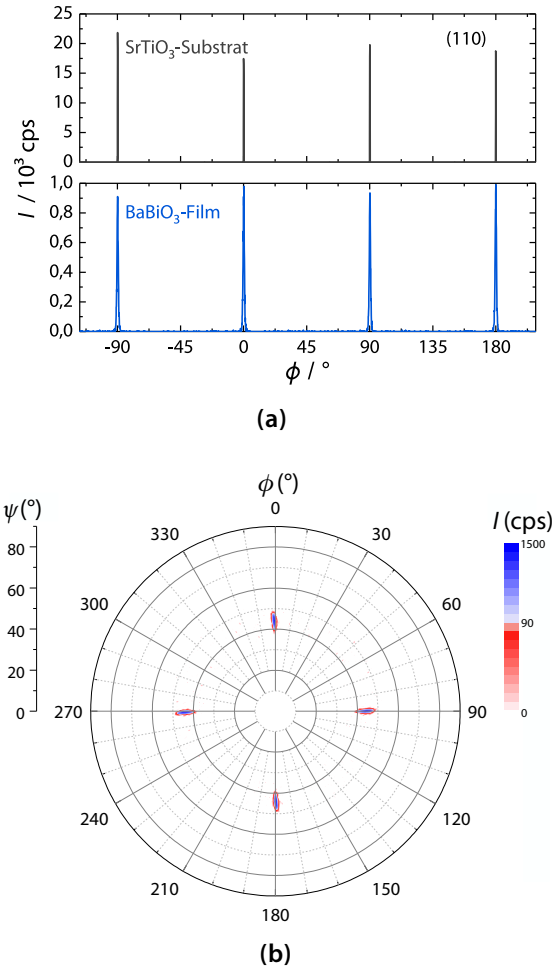


Abbildung 5.7: (110)-Polfigur eines BBO-Films auf einem STO-Substrat. **(a)** ϕ -Scan der (110)-Reflexion des Substrats und der Probe bei $\psi = 45^\circ$. Aufgrund der kubischen Symmetrie der beiden Kristalle wird die Bragg-Bedingung in Abständen von 90° viermal erfüllt. Die Film- und Substratreflexe treten exakt bei den gleichen ϕ -Winkeln auf. Dies zeigt, dass die Kristallstruktur des Films auch in der Ebene gleich der des Substrats ausgerichtet ist. **(b)** Vollständige (110)-Polfigur. Unter Variation des Neigungswinkels $35^\circ \leq \psi \leq 52^\circ$ mit $\Delta\psi = 1^\circ$ werden ϕ -Scans gemessen und die vollständigen Probenreflexe detektiert.

5.2 Röntgendiffraktometrie

entiert sind. Dies ist ein Nachweis für heteroepitaktisches Wachstum in der Ebene und eine Bestätigung für die gewählten Depositionsbedingungen.

BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen

BBO-Filme wachsen epitaktisch und mit definierten Grenzflächen niedriger Rauigkeit (vergleiche Kapitel 5.1) auf (001)-orientierten STO-Substraten. Um die Grenzflächeneffekte zwischen Lagen aus BBO und BPO zu untersuchen wurden Bilagen gewachsen. Alle Bilagen bestehen aus einer ersten Schicht BBO mit 100 Laserpulsen und einer Dicke von etwa 43 nm. Die Schichtdicken der BPO-Abschlusslagen wurde variiert durch Variation der Anzahl N der Laserpulse (LP). Im Vergleich zu den Einzelschichten mussten die Wachstumsparameter der Bilagen etwas abgeändert werden. So werden beide Schichten bei gleichem Sauerstoff-Hintergrunddruck (1 mbar) und gleicher Wachstumstemperatur (550 °C) hergestellt. Diese Änderungen erleichtern ein zügiges Wachstum der beiden Lagen direkt nacheinander.

In Abbildung 5.8 ist ein vollständiges Röntgendiffraktogramm einer Bilage mit 50 LP BPO gezeigt. BBO wächst c-Achsen-orientiert auf dem Substrat ebenso wie BPO auf der BBO-Schicht. Es werden keinerlei Fremdphasenreflexe detektiert. Die scharfen Filmreflexe der beiden Lagen treten separiert auf und können den charakteristischen Bragg-Reflexen für BBO und BPO zugeordnet werden. In diesen Ergebnissen sind keine Hinweise auf eine homogene Mischung aus BaBi_{1-x}Pb_xO₃ erkennbar.

Ein Ausschnitt der XRD-Daten einer Bilagen-Reihe auf STO mit einer ersten Schicht BBO und unter Variation der Anzahl N der Laserpulse von BPO ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Die Schichtdicke der oberen Abschlusslage aus BPO wird von 40 LP bis 150 LP stufenweise gesteigert. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Intensität der (003)- und (004)-Reflexe von BPO verhältnismäßig zu denen von BBO zu. Die Position der BBO-Reflexe bleibt mit Variation von N unverändert. Anhand der (004)-Reflexe von BPO wird ein Wandern der Reflexpositionen abhängig von der Schichtdicke beziehungsweise der Anzahl der Laserpulse N be-

5.2 Röntgendiffraktometrie

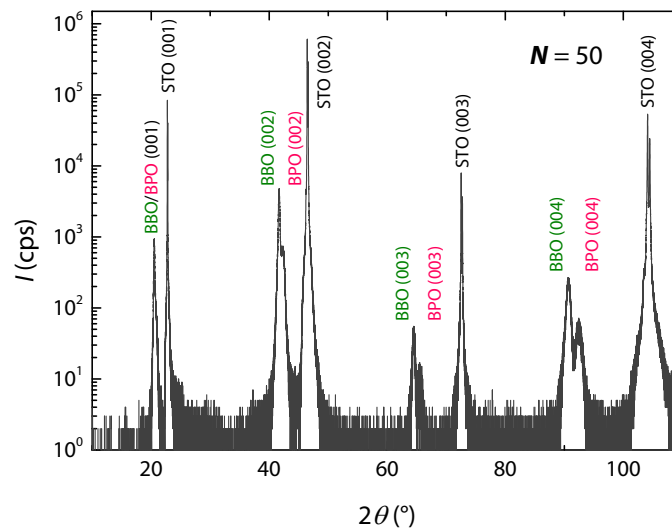


Abbildung 5.8: Röntgendiffraktogramm einer Bilage aus BBO und BPO auf einem STO-Substrat. Die erste Schicht auf dem Substrat besteht aus BBO (100 LP), die obere Filmschicht aus BPO ($N = 50$ LP). Das vollständige Röntgendiffraktogramm zeigt die charakteristischen (00 l)-Reflexe der Bilage und des (001)-orientierten Substrats und keinerlei Fremdphasenreflexe. Die Filmreflexe der Bilage treten wohldefiniert auf. Die Reflexpositionen können BBO und BPO zugeordnet werden. Abbildung auch veröffentlicht in [25].

obachtet. Dies kann ein Hinweis auf Spannungs- und Relaxationsprozesse in den Bilagen abhängig von der Schichtdicke der BPO-Lage sein.

Bilagen aus BBO und BPO wurden ebenfalls mittels Reflektometrie untersucht. Da die Amplitude und die Breite der charakteristischen Oszillationen in der Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels mit der Schichtdicke abnimmt, empfiehlt sich die Reflektometrie anhand einer dünneren Bilage. In Abbildung 5.10 wird die Messung und Schichtdickenbestimmung einer Bilage mit 60 LP BPO gezeigt. Zum Vergleich werden Schichtdickenbestimmungen von Homolagen, die mit den gleichen Wachstumsparametern wie die Bilagen auf STO hergestellt wurden, ebenfalls in Abbildung 5.10 abgebildet.

Die Auswertung der Kiessig-Oszillationen mit Hilfe der Maximapositionsbestimmung ergibt für einen BBO-Film mit 100 LP eine Schichtdicke von 43 nm (vergleiche Teilabbildung 5.10a). 60 LP BPO ergeben eine Filmdicke von 18 nm

5.2 Röntgendiffraktometrie

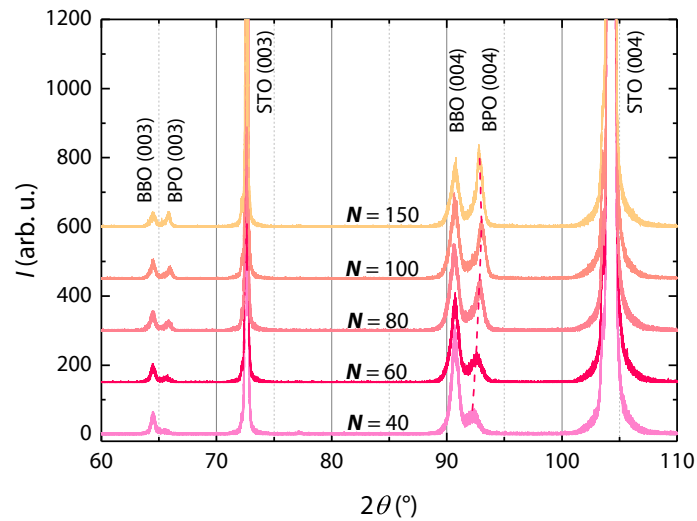


Abbildung 5.9: Ausschnitt der XRD-Daten von Bilagen mit 100 Laserpulsen BBO und $N = 40$ bis $N = 150$ Laserpulsen BPO auf (001)-orientierten STO-Substraten. Es sind die (003)- und (004)-Reflexe der Bilagen und des Substrats abgebildet. Die Intensität ist in willkürlichen Einheiten (Englisch: Arbitrary Units, arb. u.) linear über dem Streuwinkel aufgetragen. Die Messdaten für $N = 60$ bis $N = 150$ wurden entlang der Ordinate verschoben. Die Reflexpositionen der ersten BBO-Lage ändern sich unter Variation der Schichtdicke der oberen BPO-Abschlusslage nicht. Die Positionen der BPO-Reflexe hingegen variieren mit der Anzahl der aufgetragenen Laserpulse N . Dies kann ein Hinweis auf Verspannungseffekte in den Bilagen sein. Die gestrichelte, pinke Linie führt das Auge und soll das Wandern der Reflexpositionen verdeutlichen.

(vergleiche Teilabbildung 5.10b). Die Reflektivitätsmessung der Bilage mit $N = 60$ zeigt keine überlagerten Doppelstrukturen einer Doppelschicht wie man sie für Materialien unterschiedlicher optischer Konstanten erwartet (siehe beispielsweise Krumrey u. a. [137]). Es treten lediglich mehr charakteristische Oszillationen in Abhängigkeit des Beugungswinkels auf. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen für einen dickeren Film. Bismut liegt im Periodensystem direkt neben Blei und verfügt über ein Elektron mehr in der Konfiguration. Die Unterschiede in der Massen- und Elektronendichte von BBO und BPO sind nur geringfügig. Da demnach die optischen Konstanten der beiden Filmmaterialien fast gleich sind ist keine Reflexion an der Grenzschicht zwischen BBO und BPO zu erwarten [137].

5.2 Röntgendiffraktometrie

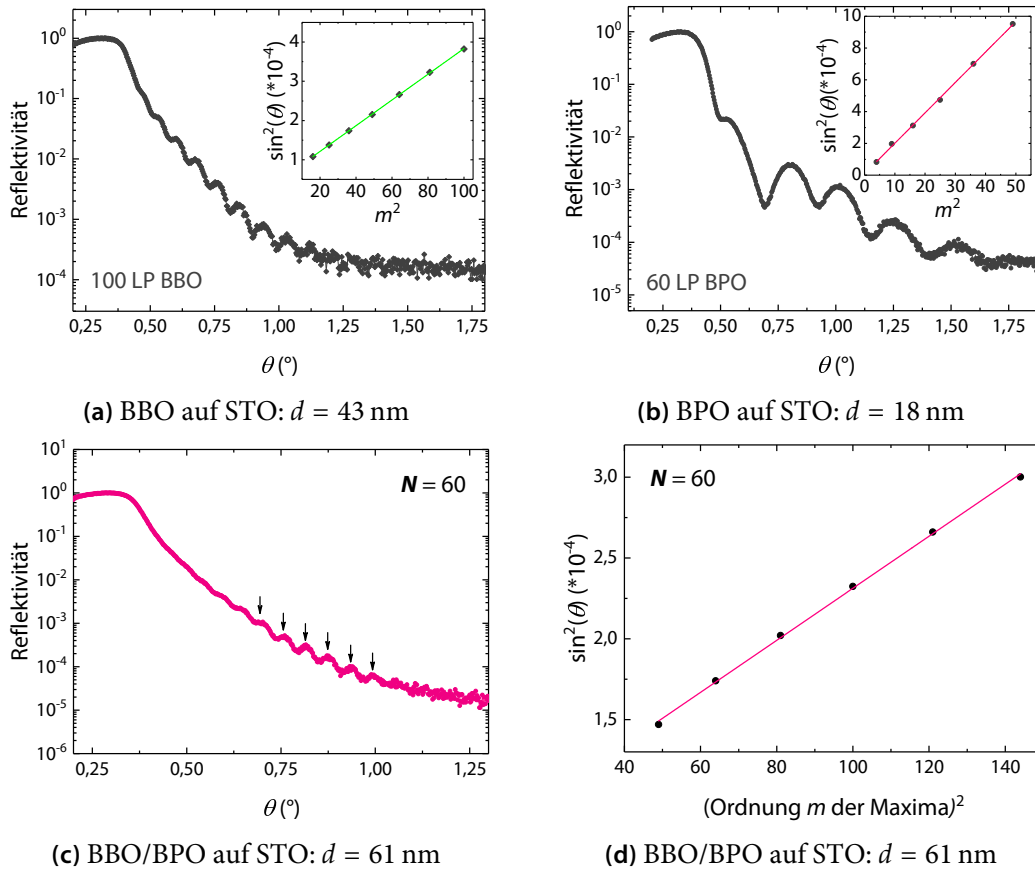


Abbildung 5.10: Reflektivität und Schichtdickenbestimmung einer Bilage aus BBO und BPO auf einem STO-Substrat. Zur Überprüfung der Bilagenschichtdicke wurden Homolagen – unter Verwendung der gleichen Wachstumsparameter wie für die Bilagen – einzeln auf STO-Substraten hergestellt und deren Schichtdicken mit Hilfe der Maximapositionen der Kiessig-Oszillationen bestimmt als **(a)** 43 nm (100 Laserpulse) und **(b)** 18 nm (60 Laserpulse).

Teilabbildung **(c)** zeigt eine Messung der Reflektivität einer Bilage mit $N = 60$ abhängig vom Beugungswinkel. Es sind keine Doppelstrukturen einer Doppelschicht zu erkennen sondern kleinere Kiessig-Oszillationen. Innerhalb dieser Messung sieht eine Bilage daher aus wie nur ein dickerer Film mit einer Gesamtschichtdicke. Diese kann mittels der Maximapositionen **(d)** ausgewertet werden als 61 nm. Dieses Ergebnis entspricht genau der Summe der Homolagendicken auf STO wie in **(a)** und **(b)** bestimmt.

5.2 Röntgendiffraktometrie

Die Auswertung der Schichtdicke aus Abbildung 5.10c und 5.10d ergibt eine Filmdicke von insgesamt 61 nm, was genau der Summe der Dicken der beiden Einzelmateriale entspricht (siehe Abbildung 5.10a und 5.10b).

Verspannungseffekte in den Bilagen

Die Verschiebung der Reflexpositionen des BPO-Beugungsreflexes in den Bilagen in Abbildung 5.9 deutet auf Verspannungseffekte in den Filmen hin. Reziproke Raumkarten (Englisch: Reciprocal Space Maps, RSMs) ausgewählter Bilagen sollen zur weiteren Untersuchung dieser Effekte beitragen. Damit kann untersucht werden, ob die Schichten an den beiden Grenzflächen BBO auf STO und BPO auf BBO voll verspannt oder relaxiert aufwachsen. In Abbildung 5.11 werden die RSMs zweier Bilagen gezeigt.

Die BBO-Beugungsreflexe liegen auf der Linie zwischen den $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Reflexen des Substrats und dem Nullpunkt. Dies bedeutet, dass BBO bei der gewählten Schichtdicke nicht die Gitterkonstante des Substrats übernimmt und verspannt aufwächst sondern vollständig relaxiert (vergleiche Kapitel 4.2). BPO wächst als zweite Schicht auf BBO auf. Dessen Beugungsreflexe liegen in beiden Messungen weder direkt auf der Nullpunktlinie noch direkt über den BBO-Reflexen. Dies deutet auf eine teilweise Relaxation des Materials auf BBO hin. Im direkten Vergleich der beiden Messungen fällt auf, dass zum einen die Intensität des BPO-Reflexes mit größerem N steigt, was aufgrund der zunehmenden Schichtdicke zu erwarten ist. Zum anderen nimmt der Abstand der beiden Filmreflexe zueinander in Richtung der Komponente des Streuvektors Q_z zu. Die Reflexposition von BBO bleibt zwar gleich, aber der BPO-Reflex wandert mit $N = 150$ zu größeren Q_z -Werten. Eine Vergrößerung von Q_z im reziproken Raum geht wiederum einher mit einer Verkleinerung der c -Achsen-Gitterkonstante im Realraum.

Eine Reflexverbreiterung in der RSM ermöglicht grundsätzlich Aussagen über die kristalline Qualität der epitaktischen Schicht. So kann beispielsweise eine Verbreiterung senkrecht zum Streuvektor als Folge von Mosaizität resultieren [130]. Zur Auswertung werden die Halbwertsbreiten der ω -Scans untersucht. Da aber

5.2 Röntgendiffraktometrie

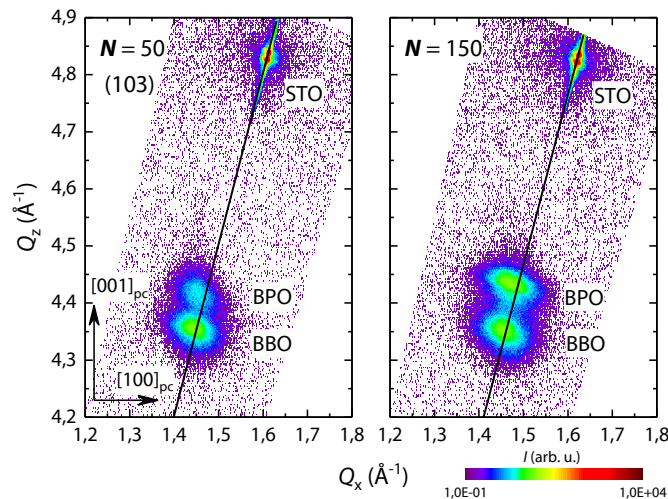


Abbildung 5.11: Reziproke Raumkarten zweier Bilagen aus BBO (100 Laserpulse) und BPO mit $N = 50$ (links) und $N = 150$ (rechts) auf STO-Substraten um den (103)-Reflex. Die Intensität der Reflexe ist aufgetragen über den Komponenten des Streuvektors in der Ebene Q_x und außerhalb der Ebene Q_z beziehungsweise den pseudokubischen Richtungen $[100]$ und $[001]$. Da das Messgerät über keinen Monochromator verfügt ist der Substratreflex aufgespalten in den $K_{\alpha 1}$ - und den $K_{\alpha 2}$ -Reflex. Die BBO-Beugungsreflexe liegen auf der Linie zwischen dem Substratreflex und dem Nullpunkt (schwarze Linie), was einer vollständigen Relaxation des Films auf dem Substratmaterial entspricht. Die BPO-Reflexe liegen weder direkt auf der Nullpunktlinie noch direkt über den BBO-Reflexen, was auf eine teilweise Relaxation von BPO auf BBO hindeutet. Abbildung auch veröffentlicht in [25].

auch instrumentelle Einflüsse des Messgeräts zu Artefakten in der Raumkarte führen können [134], kann eine sinnvolle Analyse deutlich erschwert werden. In Abbildung 5.11 werden Verbreiterungen der Substratreflexe in Richtung und senkrecht zum Streuvektor beobachtet, die vermutlich auf instrumentelle Ursachen zurückzuführen sind [134]. Die Verbreiterung der Filmreflexe senkrecht zum Streuvektor kann auf eine Mosaizität der untersuchten Filme hindeuten. Für eine exaktere Analyse sind genauere Messungen notwendig.

Da die RSMs einen Verspannungseffekt in der c -Richtung des Films zeigen, bestätigen sie die Beobachtungen in den Röntgendiffraktogrammen der Bilagen in Abbildung 5.9. Zur genaueren Betrachtung dieses Effekts wurden die (004)-Reflexpositionen der Bilagen-Messreihe detailliert ausgewertet und mit den Reflexposi-

5.2 Röntgendiffraktometrie

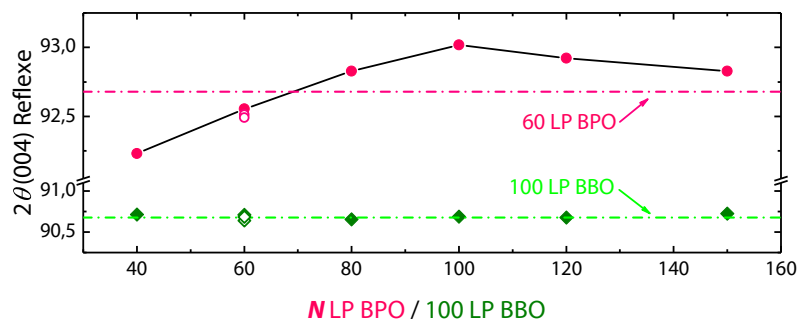


Abbildung 5.12: Auftragung der Positionen der (004)-XRD-Reflexe von Bilagen mit 100 Laserpulsen BBO und $N = 40$ bis $N = 150$ Laserpulsen BPO auf (001)-orientierten STO-Substraten. Die Positionen der (004)-Reflexe (vergleiche Abbildung 5.9) sind mittels Gauß-Fits bestimmt und über der Anzahl der Laserpulse N der BPO-Schicht aufgetragen. Die Reflexpositionen der ersten Lage BBO (gefüllte grüne Rauten) variieren nicht mit der Schichtdicke der BPO-Lage. Sie finden sich bei der Reflexposition einer Homolage BBO auf STO (hellgrüne Linie). Die Reflexposition einer Homolage BPO auf STO ist mittels einer gestrichelten Linie in pink abgebildet. Die ermittelten (004)-Reflexpositionen der oberen BPO-Lage (gefüllte pinke Kreise) finden sich zunächst bei kleineren Winkeln als die Homolage und wandern mit zunehmender Anzahl der Laserpulse N zu höheren Winkeln. Ab einer Laserpulsanzahl von $N > 100$ scheinen sie sich langsam dem Wert der Homolage anzunähern.

Für Bilagen mit $N = 60$ sind die Daten von zwei weiteren, unabhängig von dieser Messreihe hergestellten Bilagen beispielhaft gezeigt (leere Kreise und Rauten). Die gezeigten Verspannungen treten nicht nur innerhalb der vorliegenden Messreihe auf. Sie werden für alle Bilagen beobachtet, die unter den gleichen Wachstumsbedingungen hergestellt wurden (vergleiche hierzu Kapitel 7.7).

tionen der Monolagen verglichen. Abbildung 5.12 zeigt die Reflexpositionen aufgetragen über der Anzahl der Laserpulse N der oberen BPO-Lage. Die Anzahl der Laserpulse der ersten BBO-Schicht bleibt gleich. Die Reflexpositionen dieser Schichten innerhalb der Bilagen befinden sich dort wo auch der Beugungsreflex einer Homolage aus BBO auf STO erwartet wird. Die Reflexpositionen der oberen BPO-Lagen wiederum driften unter Variation der Schichtdicke um die zu erwartende Reflexposition von BPO auf STO. Für kleine N tritt der Reflex bei kleineren Winkelpositionen auf und wandert mit zunehmender Laserpulsanzahl hin zu größeren Winkeln mit einem Maximum bei $N \approx 100$. Bei einer größeren Anzahl an Laserpulsen scheinen sich die Reflexpositionen der Bilagen dem Wert der Homolage anzunähern.

5.2 Röntgendiffraktometrie

Die Gitterkonstante von BPO-Monolagen ($4,265 \text{ \AA}$) ist geringfügig kleiner als der ermittelte Wert für BBO auf STO ($4,331 \text{ \AA}$, vergleiche Seite 57). Nach der Braggschen Gleichung ist die Reflexposition von BPO daher bei größeren Winkelpositionen zu finden. Die Gitterfehlانpassung zwischen BBO und BPO kann mittels Gleichung 4.1 abgeschätzt werden auf etwa 1,5 %.

Unter Annahme pseudomorphen Wachstums von BPO auf BBO könnte es aufgrund der elastischen Spannungen in der oberen BPO-Filmschicht zu einer tetragonalen Verzerrung entlang der Wachstumsrichtung c kommen. Dies würde sich durch eine Abnahme der c -Achsen-Gitterkonstante bemerkbar machen ($a_{\text{BPO}} < a_{\text{BBO}}$). In den Röntgendiffraktogrammen wäre dies wiederum mit einem Drift der Reflexposition hin zu höheren Winkeln im Vergleich zur Monolage verbunden. Entgegen diesen Erwartungen befinden sich die Reflexpositionen dünnerer Filme aus BPO mit $N = 40$ bis $N = 60$ bei niedrigeren Winkelpositionen als die Homolagen (Abbildung 5.12). Dies deutet auf eine größere c -Achsen-Gitterkonstante hin und wäre mit einer Streckung der Einheitszelle in der Wachstumsrichtung zu erklären. Anschließend, für $N = 80$ bis $N = 100$ tritt der Reflex bei größeren Winkeln auf, was im pseudomorphen Verspannungsbild einer Stauchung der Einheitszelle entspricht. Die Reflexpositionen scheinen sich mit zunehmender Schichtdicke $N > 100$ dem Wert der Homolage anzunähern. Dies würde eine Relaxation der Verspannungen bedeuten.

Insgesamt fällt eine kontinuierliche Wanderung der (004)-BPO-Reflexe für alle untersuchten Bilagen auf, die sich systematisch zu entwickeln scheint (vergleiche Abbildung 5.12). Die Einheitszellen der ersten etwa 20 nm (bis $N \approx 60$) von BPO auf BBO wachsen zunächst in der Wachstumsrichtung gestreckt auf. Die mikroskopische Erklärung für diesen Verspannungseffekt bleibt im Rahmen dieser Arbeit offen. Anschließend geht die Streckung in eine leichte Stauchung des Gitters über ($N = 80 - 100$), was den Erwartungen pseudomorphen Wachstums entsprechen würde. Ab etwa 120 LP beginnen Relaxationsprozesse, beispielsweise durch Versetzungen, die beobachteten Verspannungseffekte scheinbar zu lösen.

Die Ergebnisse und Verspannungseffekte der gezeigten Bilagen-Messreihe (Abbildungen 5.8 bis 5.12) können gut reproduziert werden. In Abbildung 5.12 wer-

5.2 Röntgendiffraktometrie

den beispielhaft die Daten zweier weiterer Bilagen mit $N = 60$ (leere Kreise und Rauten) gezeigt, die nur minimale Unterschiede in den Reflexpositionen zeigen. Das Wachsen reproduzierbarer Filme mit gleichen strukturellen Eigenschaften ist auch mit einem zeitlichen Abstand von mehreren Monaten gelungen (vergleiche Kapitel 7.7). Dies setzt voraus, dass die Wachstumsparameter konstant eingeregelt werden können und das PLD-Anlagensystem stabil bleibt.

R. Bartel hat im Rahmen seiner Masterarbeit „inverse“ Bilagen BPO/BBO mit einer umgekehrten Schichtfolge hergestellt. Dabei wächst die erste Schicht aus BPO nun unverspannt auf dem STO-Substrat [77]. Die Reflexpositionen von BBO erfahren im Vergleich zu den Reflexpositionen der Monolagen eine Verschiebung zu kleineren Winkeln, was wiederum mit einer Streckung der Einheitszelle in Wachstumsrichtung verbunden ist [77]. Dieses Bild stimmt überein mit den Erwartungen eines pseudomorphen Wachstums von BBO auf BPO. Die „inversen“ Bilagen zeigen im Übrigen keinen supraleitenden Phasenübergang im elektronischen Transportverhalten [77].

Durchmischungs-Szenario

An dieser Stelle soll auch die Möglichkeit einer Durchmischung (Englisch: Inter-mixing) an der Grenzfläche zwischen BBO und BPO diskutiert werden. Durch Kationendurchmischung von Bismut und Blei könnte dabei mittels thermischer Diffusionsprozesse eine Diffusionsphase $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ über mehrere Einheitslagen geformt werden. Die zu erwartenden Reflexpositionen der Mischphase liegen zwischen den Reflexpositionen der Einzelmaterialien (vergleiche Abbildung 5.3a und die Erläuterungen dazu).

Das Durchmischungs-Szenario könnte nur die Positionen der BPO-Reflexe für die Bilagen mit $N < 80$ aus Abbildung 5.12 erklären. Dabei fällt bei den beiden betroffenen Messpunkten bei $N = 40$ (12 nm) und $N = 60$ (18 nm) in Abbildung 5.9 aber auf, dass die Reflexe sehr definiert sind und nicht etwa breit. Im Falle eines Diffusionsprozesses wäre eher von einem Gradienten des durchmischten Bereichs auszugehen. Dies wiederum sollte sich mit einem breiten Reflexpeak in den XRD-Daten äußern, da diese nur den Mittelwert des c -Parameters widerspiegeln. Daher

5.3 Transmissionselektronenmikroskopie

ist eher davon auszugehen, dass es sich bei den beobachteten Reflexen nicht um eine Diffusions-Mischphase handelt. Eine Durchmischung nur weniger Einheitslagen kann mittels XRD aber nicht ausgeschlossen werden, da die Methode hier an ihre Grenzen der Auflösung stößt.

Weitere unterstützende Argumente gegen einen Intermixing-Prozess finden sich in der Literatur, beispielsweise in Schlom u. a. [27, 146]. Letztere argumentieren im Rahmen ihrer Untersuchungen oxidischer Heterostrukturen, dass die Diffusionskonstanten in Oxiden so klein sind, dass eine Probe beispielsweise einige Stunden bei 1000°C getempert werden müsste, um überhaupt Intermixing-Effekte feststellen zu können. Die Bilagen hingegen wachsen bei nur circa 550 °C und werden nur für circa 20 Minuten bei 400 °C getempert und mit Sauerstoff beladen.

Die Bilagen für die RSMs mussten auf Substraten der Firma Crystal GmbH hergestellt werden, da sich im Rahmen dieser Messungen gezeigt hat, dass die sonst verwendeten STO-Substrate der Firma MaTecK leichte Verzwilligungen und damit Doppelpeak-Strukturen in den Reflexen der RSMs aufweisen. Bei Verwendung sonst identischer Wachstumsparameter für die Bilagen resultieren mit $N = 50$ Laserpulsen BPO bereits Bilagen mit den gleichen elektronischen Transporteigenschaften wie diejenigen der Bilagen mit $N = 60$ auf Substraten der Firma MaTecK. Aufgrund dieser Abweichungen in den Wachstumsbedingungen können die Werte der beiden Bilagen der RSMs (Abbildung 5.11) nicht in Abbildung 5.12 ergänzt werden.

5.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Um weitere Informationen über die Mikrostruktur der untersuchten dünnen Filme zu erhalten, wurden ausgewählte Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Dabei ist insbesondere die Beschaffenheit der Grenzflächen der Bilagen zwischen BBO und STO beziehungsweise BBO und BPO von großem Interesse. Mit Hilfe dieser Experimente sollen die Fragestellungen dieses Kapitels – das epitaktische Wachstum von BBO auf dem Substrat

5.3 Transmissionselektronenmikroskopie

und die Verspannungseffekte an der Film-Grenzfläche – ergänzende Antworten finden.

Die Untersuchungen wurden von V. Roddatis am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität in Göttingen durchgeführt. Dazu stand ein Gerät der Marke FEI (Titan 80-300 Environmental S/TEM) mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV zur Verfügung. Für die Experimente wurde eine Bilage mit $N = 50$ (18 nm) BPO und einer Gesamt-Schichtdicke von 60 nm ausgewählt (vergleiche Abbildung 5.11). Eine Mischprobe aus BBPO mit einer Schichtdicke von etwa 90 nm wurde ebenfalls untersucht (siehe Anhang A.1).

Für TEM-Untersuchungen werden einheitlich dünne Lamellen der Proben benötigt, damit der analysierende Elektronenstrahl das zu untersuchende Material durchdringen kann. Für die Präparation der Lamellen eignet sich beispielsweise Ionenstrahlätzen (Englisch: Focused Ion Beam, FIB) mit Hilfe eines Gallium-Ionenstrahls. Es ist bekannt, dass die Präparation mit der FIB-Methode dazu führen kann, dass das Probenmaterial verändert oder beschädigt wird [147–149].

Auch die untersuchten Proben dieser Arbeit zeigen sich sensitiv gegenüber der Lamellenpräparationsmethode. Im TEM werden beispielsweise Bereiche veränderter Filmkomposition bereits zu Beginn der Experimente unter dem Mikroskop beobachtet (siehe Anhang A.3). Zudem degradiert das Material während den Untersuchungen unter dem Elektronenstrahl (vergleiche Anhang A.3). Dabei fällt auf, dass insbesondere die Blei enthaltenden Filmbereiche von der Degradation stark betroffen sind. Ähnliche Effekte haben auch andere Arbeitsgruppen bei der Lamellenpräparation Pb-haltiger oxidischer Perowskite festgestellt [148, 149]. In der Literatur wird unter anderem eine Lamellenpräparation bei gleichzeitiger Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff empfohlen [148]. Diese Methode bringt noch keine wesentliche Verbesserung der Pb-haltigen Strukturen in der Präparation der Proben dieser Arbeit [150].

Die Untersuchung der BBO-Bereiche der dünnen Schichten ist gelungen. Abbildung 5.13 zeigt eine hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische (Englisch: High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) Aufnahme im BF-Modus (Englisch: Bright Field, BF). Die BF-Detektoren liegen auf der

5.3 Transmissionselektronenmikroskopie

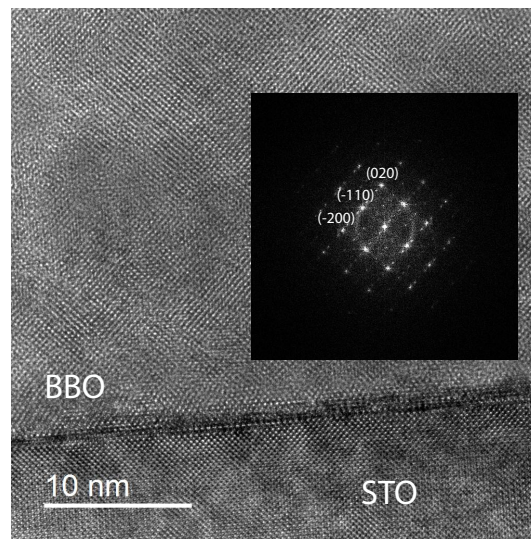


Abbildung 5.13: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie der BBO/STO-Grenzfläche im BF-Signal. Das Beugungsbild im Inset der Abbildung zeigt die erwarteten Filmreflexe der Perowskitstruktur. Die kristalline Ordnung des Filmmaterials scheint lediglich an der Grenzfläche zum Substrat für wenige Monolagen gestört. Die Experimente wurden von V. Roddatis am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität in Göttingen durchgeführt.

optischen Achse, in der Fokusebene des Mikroskops und detektieren die nicht gestreuten Elektronen. Der direkte Elektronenstrahl wird durch die Wechselwirkungen mit der Probe abgeschwächt. Die kristalline Ordnung des BBO-Films auf dem STO-Substrat zeigt sich sowohl im Beugungsmuster des Filmmaterials als auch im TEM-Bild selbst.

In der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.14 ist ein vergrößerter Ausschnitt der BBO/STO-Grenzfläche im BF-Signal gezeigt. Es wird erkennbar, dass lediglich zwei bis drei Einheitslagen des BBO-Films von Relaxationsprozessen des Filmmaterials auf dem Substrat beeinflusst werden. Ab der etwa vierten Monolage wird die Ordnung der Struktur sichtbar. Bei den großflächigen Hell-Dunkel-Kontrasten in der Aufnahme handelt es sich vermutlich um Artefakte resultierend aus der Lamellenpräparation mittels FIB [150].

Die Illustration einer kubischen Struktur (weiße Linien) im Film- und Substratmaterial in der Abbildung 5.14 lässt bereits vermuten, dass die Einheitszellen des

5.3 Transmissionselektronenmikroskopie

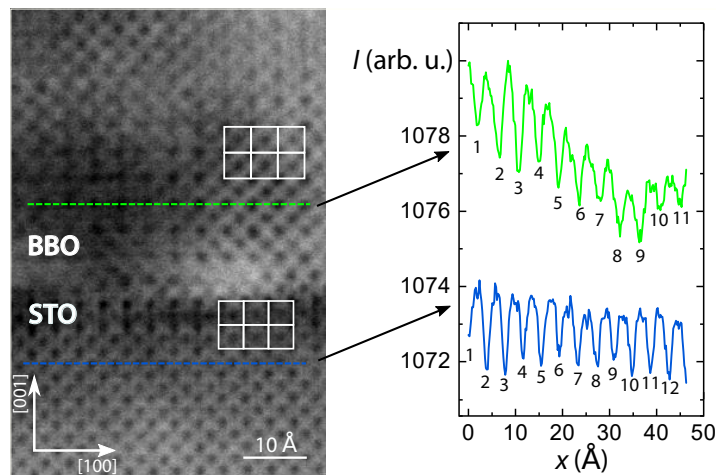


Abbildung 5.14: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie der BBO/STO-Grenzfläche im BF-Signal. Die skizzierten Strukturen illustrieren die Größen der Einheitszellen des Film- und Substratmaterials. Mittels eines Intensitätsprofils können die Abstände zwischen den Minima entlang des Profils in x-Richtung gezählt werden. Diese entsprechen den Atomlagen und die Abstände den Vielfachen der jeweiligen Gitterkonstanten. Für den gleichen Abstand resultiert dabei ein Verhältnis der Gitterkonstanten von 11 zu 12 für BBO zu STO. Die Experimente wurden von V. Roddatis am Institut für Materialphysik der Georg-August-Universität in Göttingen durchgeführt.

BBO-Films größer sind als die des STO-Substrats. Durch Extraktion eines Intensitätsprofils können die Abstände zwischen den Atomlagen entlang des Profils gezählt werden. Für die jeweils gleiche Länge des Profils findet man dabei 11 Gitterkonstanten bei BBO und 12 Gitterkonstanten bei STO (siehe Abbildung 5.14 rechts).

Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Wachstumsprinzip der Domain Matching Epitaxy [131, 132] und den vorangegangenen Ergebnissen der strukturellen Auswertungen dieses Kapitels. Die Gitterfehlانpassung $|f|$ der Gitterkonstanten von 10 % für das Wachstum von BBO ($a_{\text{BBO}} = 4,35 \text{ Å}$ [34]) auf STO ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ Å}$ [41]) könnte in einem Domänenverhältnis mit Vielfachen der Gitterkonstanten von 11 zu 12 auf wenige Prozent reduziert werden:

$$|f_{\text{DME}}| = \frac{12 \cdot a_{\text{STO}}}{11 \cdot a_{\text{BBO}}} - 1 = 2,1 \%. \quad (5.1)$$

5.4 Zusammenfassung

Nach der Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Arbeit [25] wurde das Wachstumsprinzip von BBO auf STO durch Domain Matching Epitaxy zwischenzeitlich von einer anderen Arbeitsgruppe bestätigt [151]. Ebenfalls mittels gepulster Laserablation hergestellte Filme wuchsen epitaktisch und relaxiert in Domänen von 8 und 9 Einheitszellen BBO und mit einer Gitterfehlانpassung etwa 1 % auf (001)-orientierten STO-Substraten auf [151].

5.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend zeigen die strukturellen Untersuchungen der Mutterkomponenten der Bilagen BBO und BPO sowie der Mischproben aus BBPO c-Achsenorientiertes Wachstum auf STO-Substraten. Die Monolagen wachsen phasenrein und unverspannt. Dies zeigen die Auswertungen und Vergleiche der Gitterkonstanten mit Literaturwerten.

Ein besonderes Augenmerk gilt in diesem Kapitel den BBO-Schichten. Epitaktisches Wachstum kann mittels XRD-Messungen und TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Ein Ausschnitt der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt, dass je 11 Einheitszellen BBO auf je 12 Einheitszellen STO nach wenigen gestörten Monolagen größtenteils relaxiert aufwachsen. Dieser besondere Wachstumsmodus der DME ermöglicht das epitaktische Wachstum der Proben. Die eigentliche Gitterfehlانpassung der Materialien kann dadurch von 10 % auf etwa 2 % reduziert werden. Die Untersuchungen der Oberfläche der BBO-Filme mittels Rasterkraftmikroskopie zeigen, dass das Höhenprofil nur um wenige Einheitslagen variiert. Insgesamt ist die Oberfläche der Filme sehr glatt und kann daher eine definierte Grenzfläche für die Bilagen darstellen.

Die hergestellten Bilagen bestehen daher alle aus einer ersten Schicht BBO und einer zweiten Schicht BPO. Die Schichtdicke der oberen Lage BPO wird variiert. Die strukturelle Untersuchung der Bilagen zeigt, dass auch diese (001)-orientiert und phasenrein auf STO-Substraten aufwachsen. Die Bragg-Reflexe von BBO und BPO sind wohldefiniert und separiert und können den Ausgangsmaterialien mittels der Reflexpositionen zugeordnet werden. Die Auswertungen der Röntgendif-

5.4 Zusammenfassung

fraktogramme und RSMs deuten auf Verspannungseffekte in den Bilagen hin, die sich durch Verschiebungen der BPO-Reflexpositionen äußern. Zur detaillierten Aufklärung dieser Verspannungseffekte sind weitere Untersuchungen notwendig. In den folgenden Kapiteln sollen die elektronischen Transporteigenschaften der dünnen Filme und dabei insbesondere auch die Auswirkungen der Verspannungseffekte an der Grenzfläche der Bilagen untersucht werden.

6 Elektronische Transporteigenschaften der Monolagen

Die Materialien der BBO-BPO-Familie werden bereits seit über 50 Jahren untersucht [18, 19, 21, 33] (vergleiche Kapitel 2.2). Dabei ist das Auftreten der Supraleitung in der Verbindung $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ (BBPO) von großem Interesse und noch nicht vollständig verstanden [20, 21, 53]. Das Ziel dieser Doktorarbeit ist die Herstellung eines neuartigen Supraleiters an der Grenzfläche zwischen zwei reinen, dünnen Schichten aus BBO und BPO. Auf dem Weg dorthin wurden Monolagen der Materialkomponenten BBO und BPO sowie supraleitende Monolagen aus BBPO hergestellt. Die Charakterisierung dieser Filme soll dabei helfen, die geeigneten Wachstumsparameter für die BBO/BPO-Bilagen zu finden.

6.1 Supraleitung in $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Filmen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden supraleitende Filme mit Hilfe eines Targets mit der nominellen Zusammensetzung $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ hergestellt. Die PLD-Wachstumsparameter sind in Kapitel 4.1 beschrieben. Es wurden vergleichsweise dicke Filme mit 1000 Laserpulsen (LP) hergestellt, was einer Schichtdicke von etwa 450 nm entspricht. Diese Proben zeigen mit sinkender Temperatur im Allgemeinen eine leichte Zunahme des elektrischen Widerstands und einen supraleitenden Phasenübergang bei einer kritischen Temperatur von $T_{c,\text{wp}} \approx 8$ K. Die kritische Temperatur wird in dieser Arbeit im Bereich des Phasenübergangs am Wendepunkt der $R(T)$ -Messkurve mit Hilfe der ersten Ableitung bestimmt.

In Abbildung 6.1a sind Untersuchungen des temperaturabhängigen elektrischen Widerstands ausgewählter Proben gezeigt. Im Rahmen dieser Messungen

6.1 Supraleitung in $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Filmen

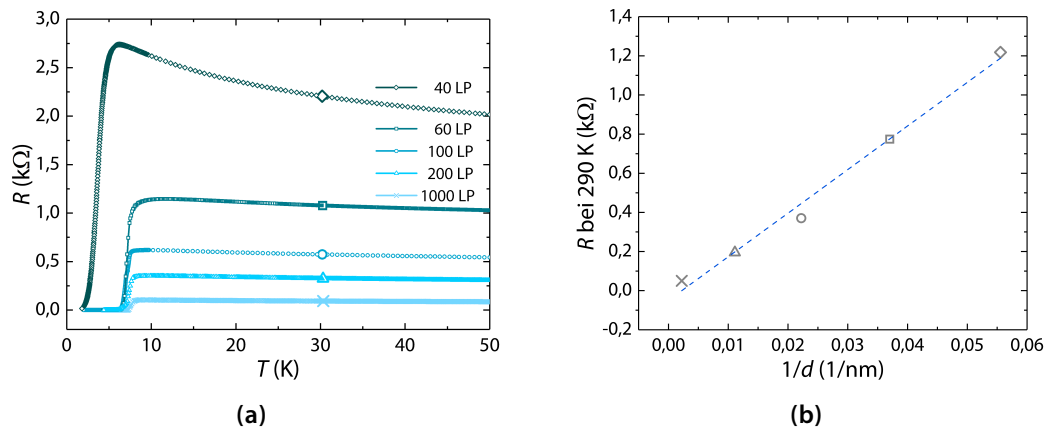


Abbildung 6.1: Untersuchung des elektronischen Transportverhaltens dünner BBPO-Filme in Abhängigkeit von der Temperatur und der Schichtdicke. **(a)** Mit sinkender Temperatur nimmt der Widerstand aller gezeigten Proben etwas zu. Bei tiefen Temperaturen um etwa 8 K wird ein supraleitender Phasenübergang beobachtet. **(b)** Die Auftragung der Widerstandswerte bei 290 K ist indirekt proportional zur Schichtdicke d der Proben. Die blaue, gestrichelte Linie zeigt eine lineare Anpassung der extrahierten Messwerte.

wird die Schichtdicke der dünnen Filme als zusätzlicher Parameter zwischen etwa 18 nm (40 LP) und etwa 450 nm (1000 LP) variiert. Erwartungsgemäß nimmt der Widerstand der Filme mit zunehmender Schichtdicke d linear ab: $R = \rho l/w \cdot 1/d$ (Abbildung 6.1b).

Abbildung 6.1a zeigt weiter, dass die Abnahme der Schichtdicke keinen starken Einfluss auf die kritische Temperatur der Proben hat mit Ausnahme der dünnsten Probe mit nur etwa 18 nm (40 LP). $T_{c,wp}$ beträgt hier nur 3,6 K.

In der Literatur werden für das $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ -System für $x \approx 0,75$ Übergangstemperaturen von etwa 13 K berichtet [21, 51, 57–59]. Die Forschergruppe Thanh u. a. berichtet von einer kritischen Temperatur von 11,7 K (vergleiche Kapitel 2.2, Abbildung 2.2b) [51]. Die kritischen Temperaturen der hergestellten BBPO-Filme sind etwas geringer und weichen um wenige Kelvin von den Literaturwerten ab. Ein Grund für diese Diskrepanz kann eine leichte Abweichung von der optimalen Stöchiometrie $x = 0,75$ sein. Die exakte Bestimmung der Stöchiometrie des verwendeten Targetmaterials und der dünnen Filme wird dadurch erschwert, dass

6.1 Supraleitung in $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Filmen

die beiden Elemente Blei und Bismut im Periodensystem direkt benachbart sind und daher sehr ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen. So ergab eine Untersuchung mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (Englisch: Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) im Rahmen der TEM-Untersuchungen eines BBPO-Films im Ergebnis ein grobes Bismut zu Blei-Verhältnis von 1 zu 3 [150]. Detaillierte Untersuchungen der Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Materialkomposition zeigen allerdings, dass geringste Abweichungen von der optimalen Stöchiometrie im $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ -System bereits zu starken Absenkungen der Übergangstemperatur führen: für $x = 0,7$ fällt T_c bereits auf weniger als 5 K ab (vergleiche Abbildung 2.4) [58]. Eine leichte Abweichung der Stöchiometrie in den untersuchten BBPO-Filmen vom Idealwert von $x = 0,75$ ist daher durchaus eine denkbare Erklärung für die Abweichungen der kritischen Temperatur vom Literaturwert. Eine Abweichung von der optimalen Stöchiometrie kann bereits im Targetmaterial vorliegen oder während des Wachstumsprozesses entstehen.

M. Fix hat im Rahmen seiner Masterarbeit unter anderem die Luftempfindlichkeit und Degradierung von BBPO-Filmen diskutiert [76]. Eine Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften – in Form einer Absenkung der kritischen Phasenübergangstemperatur – vergleichsweise dicker BBPO-Filme mit 1000 LP konnte im Rahmen der Experimente dieser Doktorarbeit nicht beobachtet werden. Eine Degradierung und damit Veränderung der elektronischen Transporteigenschaften mit der Zeit wird aber nicht ausgeschlossen. Äußerst dünne Filme mit einer Schichtdicke von etwa 20 nm wären stärker von einem Degradationseffekt betroffen. Dies kann als Grund für die vergleichsweise niedrigere Sprungtemperatur des in Abbildung 6.1a gezeigten 18 nm dünnen Films (40 LP) nicht ausgeschlossen werden. Grundsätzlich wurden die Filme dieser Arbeit daher zeitnah nach der Herstellung untersucht und vermessen.

Die supraleitende Sprungtemperatur von Blei beträgt 7,22 K [152]. Der Phasenübergang supraleitender Blei-Filme wird bei einer kritischen Temperatur von 5,75 K [153] beobachtet. Im Vergleich ist die in dieser Arbeit beobachtete Sprungtemperatur der BBPO-Filme von bis zu 9,7 K (siehe Abbildung A.13) höher als

6.2 Elektronischer Transport in BaBiO₃-Filmen

7,22 K, so dass eine Agglomeration von Blei innerhalb der dünnen Filme als Ursache für die beobachtete Supraleitung ausgeschlossen wird.

6.2 Elektronischer Transport in BaBiO₃-Filmen

Mit Hilfe eines Elektrometers (Keithley, Typ 6514) können Proben mit hohen elektrischen Widerständen bis in den Gigaohm-Bereich untersucht werden. In Abbildung 6.2a ist eine solche Messung des temperaturabhängigen, elektrischen Transportverhaltens eines BBO-Films gezeigt. Da diese Proben besonders hochhomogen sind, können die Untersuchungen mittels Zweipunkt-Kontaktierung durchgeführt werden. Die Probe wurde nicht mittels Fotolithografie strukturiert, da die damit einhergehende Verkleinerung der Messstruktur in der Breite w zu einer weiteren Erhöhung des elektrischen Widerstands führen würde. Der gemessene Widerstandswert bei Raumtemperatur beträgt 50 MΩ. Damit und mit Hilfe der Schichtdicke $d = 27$ nm kann die Größenordnung des spezifischen Widerstands der Probe abgeschätzt werden:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} = R \cdot \frac{w \cdot d}{l} \gtrsim 10 \text{ } \Omega\text{cm}. \quad (6.1)$$

Mit abnehmender Temperatur nimmt der Widerstand bis etwa 200 K exponentiell zu. Unterhalb von 180 K wird die Messung von starkem Rauschen überlagert, der Tieftemperaturbereich kann folglich nicht sinnvoll ausgewertet werden.

Aus dieser $R(T)$ -Messung kann die Breite der Energielücke des Halbleiters mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmt werden:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right).$$

Wird der Widerstand logarithmisch über $1/k_B T$ aufgetragen ergibt sich die Energielücke direkt aus der Steigung der Geraden (Abbildung 6.2b). Die Umrechnung in Elektronenvolt liefert 0,26 eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit Ergebnissen aus der Literatur zu elektrischen Transportuntersuchungen eines Einkristalls aus

6.2 Elektronischer Transport in BaBiO₃-Filmen

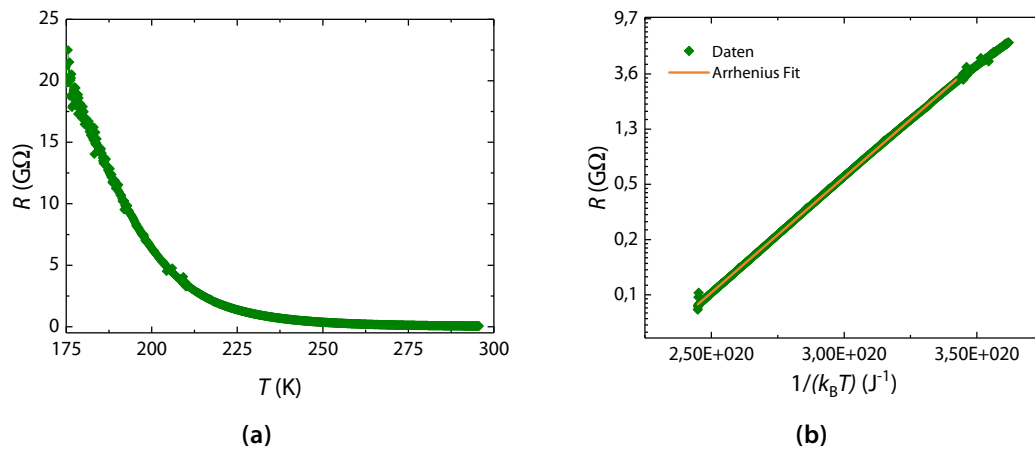


Abbildung 6.2: Elektrischer Widerstand eines BBO-Films in Abhängigkeit von der Temperatur. **(a)** Der elektrische Widerstand der Probe nimmt mit sinkender Temperatur exponentiell zu. Unterhalb von etwa 180 K setzt ein Rauschen der gemessenen Werte ein. **(b)** Die logarithmische Auftragung über $1/k_B T$ ergibt ein lineares Verhalten mit einer Bandlücke von 0,26 eV.

BBO überein [35, 53]. Im Temperaturbereich der monoklinen Struktur von 100 K bis 430 K wurde die Aktivierungsenergie dort zu 0,23 eV bestimmt [35, 53].

6.3 Metallische Eigenschaften von BaPbO₃-Filmen

Das elektronische Transportverhalten dünner BPO-Filme wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit standardmäßig untersucht. Diese Proben können mittels Fotolithografie und Ionenstrahlätzen für die Messungen strukturiert werden.

Abbildung 6.3 zeigt den temperaturabhängigen, spezifischen Widerstand und den Hall-Koeffizienten einer 18 nm dicken Probe ($N = 60$ LP). Der spezifische Widerstand ρ des Films abgebildet in Teilabbildung 6.3a beträgt bei Raumtemperatur $9,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Mit sinkender Temperatur nimmt der Wert ab. Bei tiefen Temperaturen sättigt die Widerstandskurve nicht vollständig. ρ nimmt aus einem Minimum bei etwa 20 K heraus logarithmisch leicht zu bis 2 K.

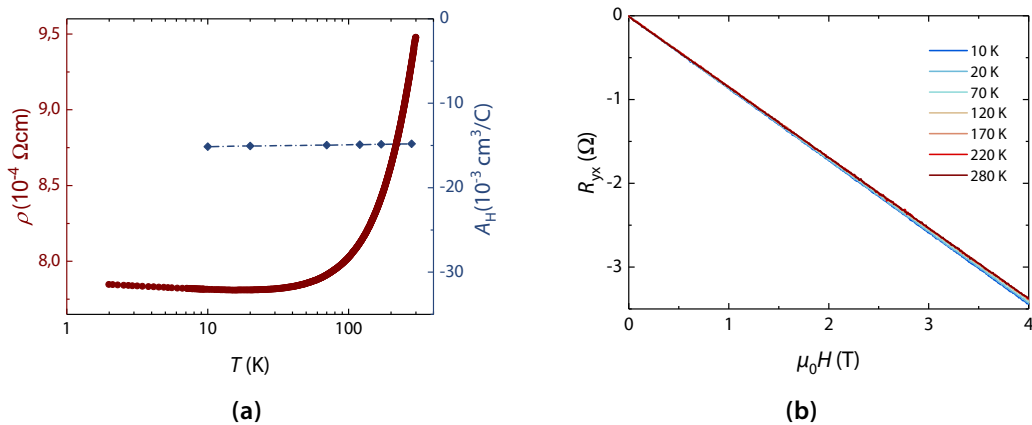


Abbildung 6.3: Auftragung des elektronischen Transportverhaltens eines BPO-Films auf einem STO-Substrat. Die Schichtdicke des Films beträgt 18 nm ($N = 60$ LP). In Teilabbildung (a) sind der spezifische Widerstand ρ (braun) und der Hall-Koeffizient A_H (blau) der Probe über der Temperatur dargestellt. (b) Der Hall-Koeffizient wird aus der Geradensteigung des Widerstands R_{yx} der Probe in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld bestimmt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen von 10 K – 280 K durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurde die Probe mittels Fotolithografie und Ionenstrahlätzen strukturiert. Die verwendete Hall-Bar-Geometrie hat die Länge $l = 200 \mu\text{m}$ und die Breite $w = 50 \mu\text{m}$. Der Widerstand R_{yx} wurde in transversaler Hall-Bar-Geometrie gemessen für positive und negative Magnetfelder und anschließend eine Antisymmetrisierung der Daten gemäß Formel 4.6 durchgeführt. Die Strukturierung dieser Probe mittels Fotolithografie wurde zusammen mit R. Bartel aus der Arbeitsgruppe durchgeführt.

6.3 Metallische Eigenschaften von BaPbO₃-Filmen

Teilabbildung 6.3b zeigt das Transportverhalten der Probe in transversaler Hall-Geometrie für Temperaturen von 10 K bis 280 K. R_{yx} hängt linear vom angelegten Magnetfeld ab. Dies deutet darauf hin, dass das Transportverhalten der Probe durch Ladungsträger eines einzelnen Bandes bestimmt wird [154]. Der Hall-Koeffizient A_H der Probe kann daher aus der Geradensteigung der magnetfeldabhängigen Widerstandsdaten berechnet werden [154]:

$$A_H = \frac{U_H d}{I B_z} = \frac{1}{nq} \quad (6.2)$$
$$\Leftrightarrow R_{yx} = \frac{A_H}{d} B_z$$

Der Hall-Koeffizient der Probe ist negativ und weitgehend konstant im untersuchten Temperaturbereich (Abbildung 6.3). Aus dem negativen Vorzeichen der Hall-Konstante kann darauf geschlossen werden, dass die Ladungsträger Elektronen sind. Mit Hilfe der Gleichung 6.2 kann damit die Ladungsträgerdichte im Dünnsfilm berechnet werden. Sie beträgt etwa $4,2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ im untersuchten Temperaturbereich von 20 K bis 280 K. Die Flächenladungsträgerdichte des dünnen BPO-Films ergibt sich wiederum wie folgt:

$$n_F = \frac{B_z I}{q U_H}. \quad (6.3)$$

Mit dieser Formel erhält man für die untersuchte Probe etwa $7,4 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^2$.

Metallische BaPbO₃-Proben werden seit etwa 50 Jahren synthetisiert und untersucht [18, 19]. Die Ergebnisse aus der Literatur sollen nun als Vergleichswerte zu den aktuellen Resultaten des untersuchten BPO-Dünnsfilms dienen. Der temperaturabhängige, spezifische Widerstand und der Hall-Koeffizient von Pulverproben sind in Abbildung 2.2a dargestellt. Thanh u. a. messen bei Raumtemperatur einen elektrischen Widerstand von etwa $3,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [51]. Nitta u. a. berichten von $8,3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bei 25 °C [19]. Mit $9,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur liegt der Wert des untersuchten Dünnsfilms in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte und ist nur leicht erhöht.

6.3 Metallische Eigenschaften von BaPbO₃-Filmen

Auch in der Messung von Thanh u. a. nimmt der Widerstand mit sinkender Temperatur nur leicht ab (vergleiche Abbildung 2.2a). Der Hall-Koeffizient ist ebenfalls negativ und weitgehend konstant im untersuchten Temperaturbereich. Er liegt bei $-9,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ [51]. Auch für den Hall-Koeffizienten von Einkristallen liegt ein Messwert vor mit $-3,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$ [52]. Der Messwert des hier untersuchten BPO-Films von $-15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ liegt somit insgesamt in der erwarteten Größenordnung, aber etwas niedriger.

Auch die gemessene Ladungsträgerdichte von $4,2 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ des in der vorliegenden Arbeit untersuchten BPO-Films liegt im aus der Literatur erwarteten Bereich. Beispielsweise Shannon und Bierstedt berichten von $1,7 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ [52] und Thanh u. a. von etwa $6 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ [51].

Die Flächenladungsträgerdichte des BPO-Films kann mit einem zweidimensionalen Elektronensystem verglichen werden, beispielsweise dem System an der Grenzfläche von LaAlO₃ (LAO) und SrTiO₃ (STO). Die Flächenladungsträgerdichte dieser Heterostrukturen liegt im Bereich von $1,5 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^2$ bis $7 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^2$ [13, 155, 156]. Die Flächenladungsträgerdichte des BPO-Dünnsfilms in Höhe von $7,4 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^2$ ist demnach eine Größenordnung größer.

Anders als in der Literatur (vergleiche beispielsweise [51, 52]) sättigt die Widerstandskurve der untersuchten BPO-Filme nicht bei tiefen Temperaturen, sondern steigt mit fallender Temperatur leicht an. Der spezifische Widerstand nimmt im Temperaturbereich von etwa 20 K bis 2 K logarithmisch zu (Abbildung 6.3a). Ein derartiges Verhalten im temperaturabhängigen Transport wird auch in anderen Dünnsfilmen beobachtet, beispielsweise auch LAO/STO-Filmen [117, 157–159]. Als mögliche Ursachen werden der Kondo-Effekt, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, ein Multi-Band-Verhalten oder die schwache Lokalisierung diskutiert [117, 157–160]. Die Ursache für den Widerstandsanstieg der untersuchten BPO-Filme bei tiefen Temperaturen kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht abschließend aufgeklärt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit sprechen jedoch gegen die genannten Ursachen. So deuten die Messergebnisse der BPO-Filme im Hall-Widerstand (Abbildung 6.3b) auf ein einfaches Leitungsband hin. Einflüsse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder einer schwachen Lokalisierung

6.4 Schwache Anti-Lokalisierung in BaPbO₃-Filmen

rung werden mit Hilfe von Untersuchungen des Magnetotransportverhaltens im folgenden Kapitel geprüft. Mögliche Einflüsse durch den Kondo-Effekt werden im Anhang kurz diskutiert (siehe Anhang A.2).

6.4 Schwache Anti-Lokalisierung in BaPbO₃-Filmen

Abhängig von der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung werden in zweidimensionalen Metallschichten Lokalisierungs- beziehungsweise Anti-Lokalisierungseffekte beobachtet, die sich in einem charakteristischen Magnetotransportverhalten widerspiegeln (vergleiche hierzu Kapitel 3.3). In der vorliegenden Arbeit wurde das elektronische Transportverhalten dünner BPO-Filme deshalb insbesondere auch im transversalen äußeren Magnetfeld untersucht, um quantenmechanische Beiträge zur Leitfähigkeit zu detektieren.

Die Transportuntersuchungen im äußeren Magnetfeld wurden in longitudinaler Vierpunkt-Messgeometrie im positiven und negativen Feld im PPMS durchgeführt. Das Feld wird dabei wie bei Hall-Messungen (siehe Abschnitt 4.3) senkrecht zur Filmoberfläche angelegt. Um transversale Störbeiträge zum Magnetowiderstand (Englisch: Magneto Resistance, *MR*) zu eliminieren wird im Anschluss an die Messung zunächst eine Symmetrisierung der Daten durchgeführt:

$$R_{xx}(B) = \frac{1}{2}(R(B) + R(-B)). \quad (6.4)$$

Der Magnetowiderstand der Proben wird nach der Symmetrisierung wie folgt bestimmt:

$$MR(B) = \frac{R_{xx}(B) - R_{xx}(0)}{R_{xx}(0)}. \quad (6.5)$$

Abbildung 6.4 zeigt den Magnetowiderstand einer etwa 18 nm dünnen Schicht aus BPO auf einem STO-Substrat. Bei der Messung wurde die magnetische Flussdichte B von 0 T bis 3 T und die Temperatur T in Schritten von 2 K bis 30 K variiert. Im Bereich niedriger Flussdichten kleiner 0,5 T zeigt der dünne Metallfilm einen positiven ansteigenden Magnetowiderstand mit einem Abfall des MR auf null bei $B = 0$. Bei Flussdichten größer 0,5 T nimmt der Magnetowiderstand der Probe

6.4 Schwache Anti-Lokalisierung in BaPbO₃-Filmen

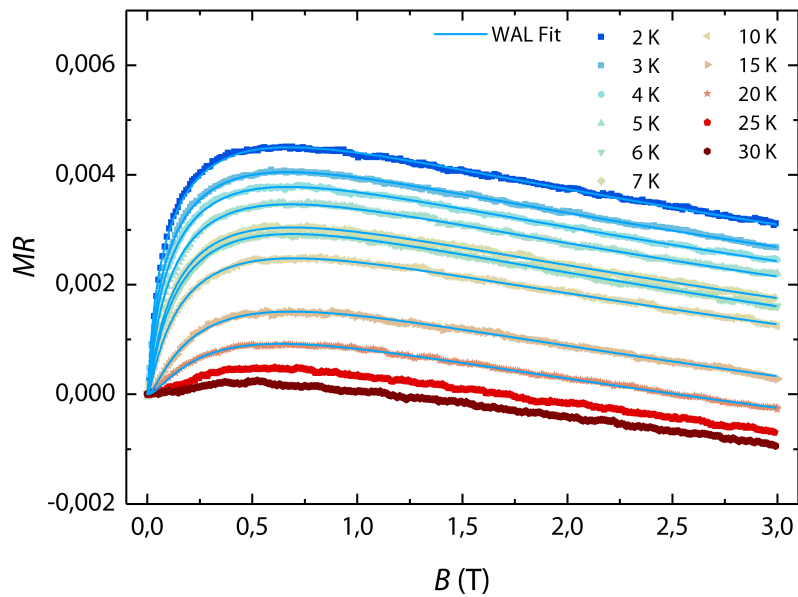


Abbildung 6.4: Temperaturvariation des Magnetotransportverhaltens eines etwa 18 nm dicken BPO-Films im transversalen Magnetfeld. Nach Durchführung der Symmetrisierung der Messwerte gemäß Gleichung 6.4 wurde der Magnetowiderstand MR gemäß Gleichung 6.5 bestimmt. MR ist in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Für niedrige Flussdichten kleiner 0,5 T ist die Ableitung des Magnetowiderstands nach B positiv. Im Temperaturbereich von 2 K bis 20 K können die Messkurven mit Hilfe der Gleichung 3.20 angepasst werden (blaue Linien). Die gezeigte Anpassung der Messdaten wurde von P. Seiler im Rahmen seiner theoretischen Doktorarbeit durchgeführt [115].

mit zunehmender Flussdichte wiederum ab. Das charakteristische Verhalten bei niedrigen Flussdichten nimmt mit zunehmender Temperatur in der Stärke seiner Ausprägung ab.

Die experimentellen Ergebnisse im Temperaturbereich von 2 K bis 20 K wurden von P. Seiler mit Hilfe der Gleichung 3.20 angepasst [115]. Die magnetfeldabhängige Quantenkorrektur zur Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ folgt aus Gleichung 3.18. Die so gewonnenen Fitkurven in Abbildung 6.4 beschreiben die Messdaten sehr gut. Gemäß der zugrundeliegenden ILP-Theorie äußert sich die Spin-Bahn-Kopplung im BPO-Dünnsfilm demnach durch eine dreifache Spinwindung an der Fermi-Kante. Beiträge durch eine Einfach-Spinwindung sind null. Sogar für die Mess-

6.4 Schwache Anti-Lokalisierung in BaPbO₃-Filmen

kurve bei 20 K sind die Signaturen der schwachen Anti-Lokalisierung noch gut sichtbar [115]. Aus den Ergebnissen dieser Anpassungen können die effektiven Magnetfelder B_{so} und B_i bestimmt werden, welche die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung und der inelastischen Streuung in der Probe charakterisieren. Der Faktor f_{geo} wurde eingeführt um den geometrischen Zusammenhang zwischen dem Flächenwiderstand und dem gemessenen Widerstand ohne Hall-Bar-Struktur zu beschreiben: $R_s = f_{geo}R = \frac{w}{l}R$ (siehe Gleichungen 3.20 und 3.21). B_{so} , B_i und f_{geo} sind in Abbildung 6.5 grafisch dargestellt.

Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich beträgt der geometrische Faktor $f_{geo} = 2,40 \pm 0,15$. f_{geo} beschreibt die Geometrie zwischen den Spannungsabgriffen und ist wie erwartet stabil und in einer plausiblen Größenordnung. Für das effektive Feld der Spin-Bahn-Kopplung ergibt die Anpassung $B_{so} \approx 0,16$ T. Es bleibt über den untersuchten Temperaturbereich ebenfalls stabil. Erwartungsgemäß wächst die inelastische Streurrate im elektronischen Transportverhalten mit steigender Temperatur, was sich in der beobachteten Temperaturabhängigkeit des effektiven inelastischen Felds B_i in Abbildung 6.5c äußert.

Um die Temperaturabhängigkeit der inelastischen Streurrate abzuschätzen wird angenommen, dass sich B_i proportional zur Temperatur verhält wie folgt: $B_i \propto T^p$. In der logarithmischen Auftragung in Teilabbildung 6.5c werden zwei Temperaturbereiche identifiziert. Demnach beträgt $p \approx 1$ im Temperaturbereich 2 K bis 6 K und $p \approx 1,75$ im Bereich 7 K bis 20 K [115]. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Resultaten für andere 2D Systeme [115].

Die Ergebnisse der Fits erlauben Rückschlüsse auf die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung im metallischen BPO-Film. Für das bekannte 2D Elektronensystem an der Grenzfläche von LaAlO₃ (LAO) und SrTiO₃ (STO) wurden kürzlich von Seiler u. a. vergleichbare Untersuchungen vorgestellt, die ebenfalls auf dem hier zugrundeliegenden ILP-Modell beruhen [115, 117]. Die LAO/STO-Heterostrukturen zeigen ebenfalls eine schwache Anti-Lokalisierung im Magnetowiderstand mit $B_{so} \approx 0,2$ T bei 2 K [117]. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zeigt, dass die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung in der BPO-Probe in der gleichen Größenordnung liegt. Der WAL-Effekt in den LAO/STO-Proben wird zusätzlich

6.4 Schwache Anti-Lokalisierung in BaPbO₃-Filmen

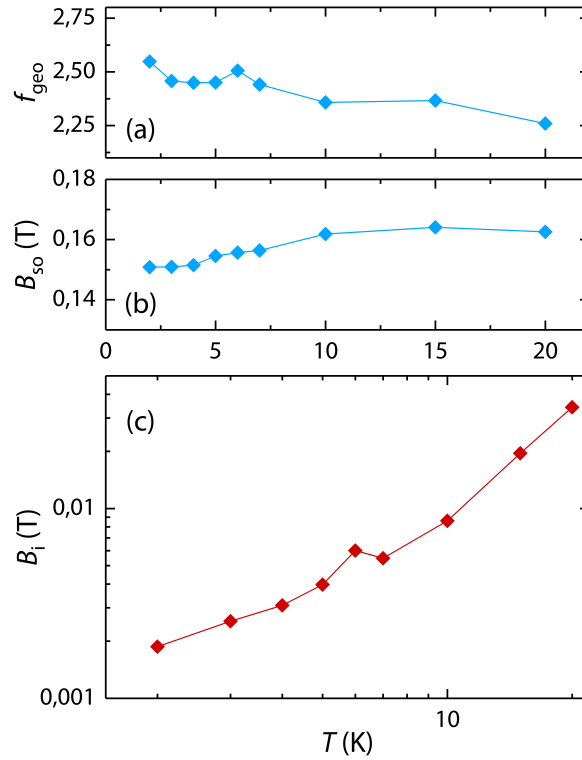


Abbildung 6.5: Grafische Darstellung der Parameter f_{geo} , B_{so} und B_i aus der Anpassung der MR-Daten aus Abbildung 6.4. Die Fits zur Ermittlung der magnetfeldabhängigen Quantenkorrekturen wurden mit Hilfe der ILP-Theorie durchgeführt. **(a)** Der geometrische Faktor ist stabil über den untersuchten Temperaturbereich und beträgt $f_{\text{geo}} = 2,40 \pm 0,15$. **(b)** Das effektive Spin-Bahn-Kopplungsfeld beträgt $B_{\text{so}} \approx 0,16$ T und ist ebenfalls stabil im untersuchten Temperaturbereich von 2 K bis 20 K. **(c)** Der Parameter für das inelastische Streufeld B_i wächst mit steigender Temperatur $B_i \propto T^p$. In der logarithmischen Auftragung wird der Exponent p im Temperaturbereich 2 K bis 6 K mit $p \approx 1$ und im Bereich 7 K bis 20 K mit $p \approx 1,75$ abgeschätzt. Die gezeigte Anpassung der Messdaten wurde von P. Seiler im Rahmen seiner theoretischen Doktorarbeit durchgeführt [115].

6.4 Schwache Anti-Lokalisierung in BaPbO₃-Filmen

überlagert durch ein Multiband-Verhalten im Magnetotransport, welches die Auswertung der Daten erschwert [115, 117]. Die Messergebnisse der BPO-Filme im Hall-Widerstand R_{yx} (Abbildung 6.3b) und Magnetowiderstand (Abbildung 6.4) hingegen deuten auf ein einfaches Leitungsband hin. Die Magnetowiderstandsdaten können daher sehr gut mit dem Einband-Modell aus Kapitel 3.3 angepasst werden.

Zum Vergleich wurde auch ein etwa 300 nm dicker Film aus BPO mit den sonst gleichen PLD-Parametern wie der hier untersuchte hergestellt. Die Messungen des Magnetotransports bei 2 K und 10 K im Anhang (Abbildung A.7) zeigen keinerlei Hinweise auf Quantenkorrekturen zum Transportverhalten des dicken Metallfilms. P. Seiler diskutiert im Rahmen seiner theoretischen Doktorarbeit den Unterschied der schwachen Anti-Lokalisierung und schwachen Lokalisierung in 2D und 3D [115]. Als Grundlage dafür wird eine frühe Arbeit von Bergmann verwendet [112]. Durch die dritte Dimension ergibt sich in der Formel für die schwache Anti-Lokalisierung 3.20 ein weiteres charakteristisches Feld. Solange dieser Beitrag wesentlich kleiner ist als das inelastische Feld B_i kann die Probe als quasi 2D betrachtet werden [115]. Die Schichtdicke des Übergangsbereichs zwischen 2D und 3D kann abgeschätzt werden. Beträgt das inelastische Feld B_i beispielsweise 0,2 T, sollte demnach der Einfluss der dritten Dimension ab einer Schichtdicke von etwa 90 nm deutlich werden [115]. Bei kleineren Werten für B_i – wie bei dem untersuchten BPO-Film – ist die kritische Dicke größer. In den MR-Untersuchungen des etwa 300 nm-dicken Films kann die schwache Anti-Lokalisierung nicht mehr beobachtet werden. Eine Schichtdickenreihe aus BPO-Filmen könnte in nachfolgenden Arbeiten verwendet werden, um den 2D-3D-Übergang experimentell zu bestimmen und mit den theoretischen Abschätzungen zu vergleichen. Der dünne BPO-Film mit einer Schichtdicke von etwa 18 nm kann demnach im Rahmen der WAL-Theorie als 2D beziehungsweise quasi 2D betrachtet werden. Ausgeprägte Einflüsse der WAL werden im Magnetotransportverhalten bei tiefen Temperaturen bis 20 K beobachtet (Abbildung 6.4 und 6.5).

6.5 Zusammenfassung

Durch Variation der Ladungsträgerdichte mit Hilfe des elektrischen Feldeffekts können in 2D Elektronensystemen Metall-Isolator-Übergänge im Transportverhalten bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Bisher beobachtete Übergänge in Halbleitern mit niedriger Ladungsträgerdichte sind auf Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zurückzuführen [115, 117]. Ein sogenannter symplektischer Metall-Isolator-Übergang (Englisch: symplectic Metal-to-Insulator-Transition, sMIT) getrieben durch die Anti-Lokalisierung konnte bisher noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Dieser wurde bereits vor mehreren Dekaden von Wegner theoretisch vorhergesagt [161].

2D Elektronensysteme mit starker Spin-Bahn-Kopplung – wie die LAO/STO-Heterostruktur – sind gute Kandidaten für den experimentellen Nachweis [115, 117]. Aufgrund der vergleichsweise hohen Ladungsträgerdichte wird vermutet, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in diesen Dünnschichten ausreichend abgeschirmt ist [115, 117].

2D Filme aus BPO zeigen ebenfalls eine starke Spin-Bahn-Kopplung bei tiefen Temperaturen (vergleiche Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5) und übertreffen die Ladungsträgerdichte von LAO/STO sogar noch um etwa eine Größenordnung (vergleiche Kapitel 6.3). Weiter wird das elektronische Transportverhalten im Gegensatz zu LAO/STO nicht von Multibandbeiträgen überlagert. Diese Eigenschaften machen dünne BPO-Filme ebenfalls zu einem sehr interessanten System für die experimentelle Bestätigung der Theorie eines sMIT. Die theoretischen Grundlagen eines sMIT werden in der Arbeit von P. Seiler detailliert diskutiert [115].

6.5 Zusammenfassung

Supraleitende Filme aus $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ mit $x \approx 0,75$ wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt. Die Auswertungen des temperaturabhängigen, elektrischen Widerstands zeigen den Phasenübergang in den supraleitenden Zustand bei einer kritischen Temperatur von $T_{c,\text{wp}} \approx 8$ K. In der Literatur wird von Übergangstemperaturen von etwa 13 K berichtet. Bereits geringfügige Abweichungen von der optimalen Stöchiometrie $x \approx 0,75$ können zu einer Erniedrigung der Sprungtem-

6.5 Zusammenfassung

peratur um mehrere Kelvin führen und die beobachtete reduzierte Sprungtemperatur vermutlich erklären.

Halbleitende BBO-Filme wurden ebenfalls mittels PLD hergestellt und mit Hilfe eines Elektrometers untersucht. Der Widerstand bei Raumtemperatur beträgt etwa 50 M Ω . Der temperaturabhängige Widerstand nimmt exponentiell zu bis etwa 180 K und folgt einem Arrhenius-Gesetz in diesem Temperaturbereich. Damit konnte die Größe der Bandlücke als 0,26 eV bestimmt werden. In der Literatur wird von einer Aktivierungsenergie von 0,23 eV berichtet. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert stimmt somit sehr gut mit der Literatur überein.

Das elektronische Transportverhalten dünner BPO-Filme mit einer Schichtdicke von etwa 18 nm wurde mit und ohne äußeres Magnetfeld untersucht. Der spezifische Widerstand der Proben nimmt mit sinkender Temperatur ab und zeigt somit ein metallisches Verhalten. Der elektrische Widerstand in transversaler Hall-Geometrie zeigt eine lineare Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Weiter ist der Hall-Koeffizient A_H negativ, was insgesamt darauf hindeutet, dass das Transportverhalten der Proben durch die Elektronen eines einzelnen Bandes bestimmt wird.

Der spezifische Widerstand, der Hall-Koeffizient und die Ladungsträgerdichte der untersuchten Dünnschichtprobe liegen in der erwarteten Größenordnung und sind sehr gut mit den Literaturwerten für Pulverproben und für Einkristalle aus BPO vergleichbar. Die Flächenladungsträgerdichte des Dünnschichtfilms beträgt etwa $7,4 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^2$ im untersuchten Temperaturbereich. Aus der Literatur sind keine Untersuchungen vergleichbar dünner BPO-Filme bekannt. Die Flächenladungsträgerdichte von LAO/STO ist zum Vergleich etwa eine Größenordnung kleiner als der ermittelte Wert des BPO-Dünnschichtfilms.

Im Magnetotransportverhalten der dünnen Metallschichten werden quantenmechanische Beiträge zur Leitfähigkeit beobachtet, die für 2D Elektronensysteme mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung charakteristisch sind. Die klare Signatur einer schwachen Anti-Lokalisierung zeigt sich bei niedrigen Temperaturen zwischen 2 K und 20 K und kleinen Magnetfeldern bis 0,5 T durch einen positiven ansteigenden Magnetowiderstand und ein Maximum bei etwa diesem Wert. Di-

6.5 Zusammenfassung

cke Filme mit einer Schichtdicke von etwa 300 nm zeigen wie erwartet keinerlei Hinweise einer WAL im Magnetotransport mehr.

Die Anpassung der gemessenen Magnetotransport-Daten gelingt mit Hilfe der ILP-Theorie sehr gut im gesamten untersuchten Magnetfeldbereich. Zugrunde liegt ein Einband-Modell mit Spin-Bahn-Kopplung, welche effektiv zu einer dreifachen Windung der Elektronenspins an der Fermi-Kante führt [115] (vergleiche Kapitel 3.3). Die Ergebnisse der Fits erlauben Rückschlüsse auf die starke Spin-Bahn-Kopplung im metallischen BPO-Film. Die Größe des effektiven Spin-Bahn-Kopplungsfelds B_{so} liegt bei etwa 0,16 T. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem Wert für LAO/STO.

Die starke Spin-Bahn-Kopplung und die relativ hohe Ladungsträgerdichte machen dieses zweidimensionale, metallische System zu einem sehr interessanten Kandidaten für die Suche nach der experimentellen Realisierung eines symplektischen Metall-Isolator-Übergangs. Ein solcher Phasenübergang getrieben durch die Anti-Lokalisierung wird von der Theorie vorhergesagt. Durch Variation der Ladungsträgerdichte mit Hilfe des elektrischen Feldeffekts soll in Folgeexperimenten versucht werden, den sMIT im temperaturabhängigen Transportverhalten von BPO-Filmen nachzuweisen.

7 Zweidimensionale Supraleitung in $\text{BaBiO}_3/\text{BaPbO}_3$ -Bilagen

Die Elektronenstruktur an der Grenzfläche von Heterostrukturen resultiert aus elektronischer Rekonstruktion und kann im Vergleich zu den Bulk-Materialien neuartige Eigenschaften zeigen. Bilagen aus BBO und BPO sind insbesondere von hohem Interesse, da diese Materialien einerseits die Supraleitung und andererseits potentiell auch topologische Eigenschaften aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung in sich vereinigen [16, 17]. Die Untersuchung von Grenzflächensupraleitung im Speziellen ist weiter von großer Bedeutung, da mit Hilfe von magnetischen und elektrischen Feldern die Eigenschaften der dünnen Schicht beeinflusst werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von äußeren Magnetfeldern auf die Physik der Bilagen ausführlich untersucht. Feldeffektexperimente mittels elektrischem Feld wurden nicht durchgeführt, bieten sich aber für nachfolgende Arbeiten an (siehe Kapitel 8).

In Abschnitt 7.1 wird zunächst der Einfluss der BPO-Schichtdicke auf die elektrischen Transporteigenschaften der Bilagen BBO/BPO gezeigt. Dazu wurde eine Reihe an Bilagen mit variierender BPO-Schichtdicke hergestellt und untersucht. Anschließend wird der in Kapitel 5 beobachtete strukturelle Verspannungseffekt in diesem Zusammenhang diskutiert. Bilagen mit 60 LP BPO zeigen in $R(T)$ einen supraleitenden Phasenübergang mit der höchsten kritischen Temperatur. Die topologische Natur und magnetische Anisotropie des Phasenübergangs werden in den weiteren Abschnitten des Kapitels im Detail charakterisiert.

Abbildung 7.1 zeigt eine Gesamtübersicht der wichtigsten $R(T)$ -Messungen dieser Arbeit. So wird im elektrischen Transportverhalten der Dünnschichten aus BBPO ein supraleitender Phasenübergang bei einer kritischen Temperatur von

7 Zweidimensionale Supraleitung in BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen

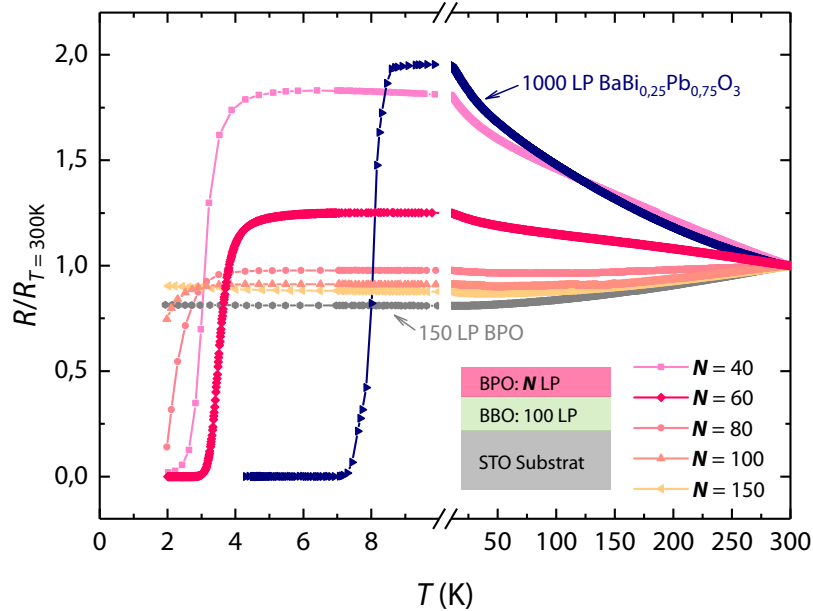


Abbildung 7.1: Normierter elektrischer Widerstand dünner Filme aus BPO, BBPO und Bilagen aus BBO/BPO in Abhängigkeit von der Temperatur. Während Homolagen aus BBO ein halbleitendes Verhalten aufweisen (hier nicht gezeigt, siehe Kapitel 6.2), nimmt der elektrische Widerstand von BPO-Filmen mit sinkender Temperatur ab (graue Kreise). BBPO-Filme zeigen einen supraleitenden Phasenübergang bei tiefen Temperaturen bei einer kritischen Temperatur von etwa 8 K (blaue Dreiecke). Abhängig von der Dicke der BPO-Lage wird bei Bilagen ebenfalls ein supraleitender Übergang bei Temperaturen kleiner 4 K für $N = 40, 60, 80$ (pinkfarbene Messkurven) beobachtet. Die kritische Temperatur $T_{c,wp}$ ist für die Bilage mit 60 LP maximal (pinke Rauten) und nimmt für dickere BPO-Schichtdicken ab. Die Messkurve der Bilage mit $N = 100$ (orange Dreiecke) zeigt noch vermutlich einsetzende Supraleitung bei Temperaturen kleiner 3 K. Bei der Probe mit $N = 150$ (gelbe Dreiecke) ist kein solcher Knick mehr zu beobachten. Im Temperaturbereich oberhalb des Phasenübergangs zeigen die Heterostrukturen halbleitendes und mit zunehmender BPO-Schichtdicke metallisches Verhalten. Der Widerstand bei Raumtemperatur $R_{T=300K}$ der untersuchten Proben beträgt $57 \, \Omega$ (BPO), $25 \, \Omega$ (BBPO), $685 \, \Omega$ ($N = 40$), $229 \, \Omega$ ($N = 60$), $120 \, \Omega$ ($N = 80$), $55 \, \Omega$ ($N = 100$), $50 \, \Omega$ ($N = 150$). Abbildung auch veröffentlicht in [25].

7.1 Variation der BaPbO₃-Schichtdicke

$T_{c,wp} \approx 8$ K beobachtet. Die Mutterkomponenten der Bilagen BBO beziehungsweise BPO zeigen wie in den Kapiteln 6.2 und 6.3 bereits diskutiert halbleitendes beziehungsweise metallisches Verhalten im temperaturabhängigen elektrischen Transport. Sie zeigen keinerlei Anzeichen auf einen supraleitenden Phasenübergang innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs. Eine $R(T)$ -Kurve einer Monolage aus BPO mit 150 LP (etwa 45 nm) ist in der Übersicht ebenfalls abgebildet.

7.1 Variation der BaPbO₃-Schichtdicke

Alle Bilagen aus den beiden Mutterkomponenten BBO und BPO wurden mit einer ersten Lage BBO mit 100 LP hergestellt, was einer Schichtdicke von etwa 43 nm entspricht. Die Schichtdicke der BPO-Lage wurde mittels der Anzahl N der Laserpulse auf das BPO-Target variiert zwischen 30 LP (etwa 9 nm) und 150 LP (etwa 45 nm). Der elektrische Widerstand der dünnsten Bilage mit 30 LP nimmt mit sinkender Temperatur zu und zeigt im gemessenen Temperaturbereich halbleitendes Verhalten (siehe Anhang A.3). Die Messung der Probe mit $N = 40$ ist durch einen Halbleiter-Supraleiter-Übergang bei einer Sprungtemperatur $T_{c,wp} \approx 3,0$ K gekennzeichnet. Mit zunehmender BPO-Dicke steigt die kritische Temperatur der Bilagen. Bei $N = 60$ ist ein Optimum mit $T_{c,wp} = 3,5$ K erreicht. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke führt zu tieferen Sprungtemperaturen ($N = \{80, 100\}$). Im Temperaturbereich oberhalb des supraleitenden Phasenübergangs nimmt der Widerstand im Vergleich zu kleineren Schichtdicken BPO mit sinkender Temperatur leicht ab. Im untersuchten Temperaturbereich zeigt die Bilage mit $N = 150$ einen Widerstandsverlauf vergleichbar mit einem reinen BPO-Film mit 150 LP. Ein Knick in der Widerstandskurve als Zeichen des beginnenden supraleitenden Phasenübergangs ist bei tiefen Temperaturen nicht mehr zu beobachten im Gegensatz zur Bilage mit 100 LP BPO.

Für die gezeigten Messungen in Abbildung 7.1 wurden die Bilagen mit Kupferdrähten und Leitsilber an den Filmoberflächen kontaktiert. Anhand fotolithografisch und mittels Argon-Ionenstrahlätzen strukturierter Proben wurde das $R(T)$ -

7.2 Zusammenhang zwischen Supraleitung und Verspannung

Verhalten einiger in Abbildung 7.1 gezeigter Proben qualitativ reproduziert. Vergleichsmessungen zweier solcher Proben sind im Anhang A.3 dargestellt.

7.2 Zusammenhang zwischen Supraleitung und Verspannung

Die im vorherigen Abschnitt gezeigten $R(T)$ -Messungen zeigen, dass die Variation der BPO-Schichtdicke die elektrischen Transporteigenschaften der Bilagen beeinflusst. Bilagen mit 60 LP BPO zeigen einen supraleitenden Phasenübergang, dessen kritische Temperatur mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren Temperaturen driftet. Bilagen mit 150 LP BPO zeigen keine Hinweise mehr auf einen supraleitenden Phasenübergang. Diese Ergebnisse gehen einher mit einem strukturellen Verspannungseffekt, der mit den Methoden der Röntgendiffraktometrie in Kapitel 5.2 untersucht wurde. Bilagen mit dünnen Schichten BPO mit $N = \{40, 50, 60, 80\}$ wachsen verspannt und mit steigender BPO-Schichtdicke zunehmend relaxiert auf den BBO-Lagen auf.

Abbildung 7.2 zeigt einen Überblick über die wesentlichen strukturellen Ergebnisse zusammen mit den Sprungtemperaturen der supraleitenden Bilagen aus den elektrischen Transportmessungen. Die strukturellen Ergebnisse wurden bereits in Kapitel 5.2 in den Abbildungen 5.11 und 5.12 gezeigt. Die reziproken Raumkarten der (103)-Ebenen in den Teilabbildungen 7.2a und 7.2b zeigen, dass BPO epitaktisch auf BBO aufwächst. Teilabbildung 7.2c verdeutlicht insbesondere, dass im Rahmen der Genauigkeit der durchgeführten Schichtdickenvariation die kritische Temperatur $T_{c,wp}$ für die Bilagen mit $N = 60$ am höchsten ist und mit zunehmender BPO-Schichtdicke abnimmt. Mit zunehmender BPO-Schichtdicke verändert sich auch der Zustand der Verspannung an der Grenzfläche. Schließlich nähert sich der BPO-Bilagen-Reflex dem BPO-Reflex der Monolagen bei etwa $92,7^\circ$ an. Diese Angleichung ist mit einer Relaxation der Verspannungen an der Grenzfläche verbunden (vergleiche Kapitel 5.2). Die beobachteten strukturellen Effekte zerstören somit vermutlich mit zunehmender Schichtdicke die Supraleitung. Daraus lässt sich ein Zusammenhang der Supraleitung und der beobachteten Verspannungseffekte in den Bilagen ableiten.

7.2 Zusammenhang zwischen Supraleitung und Verspannung

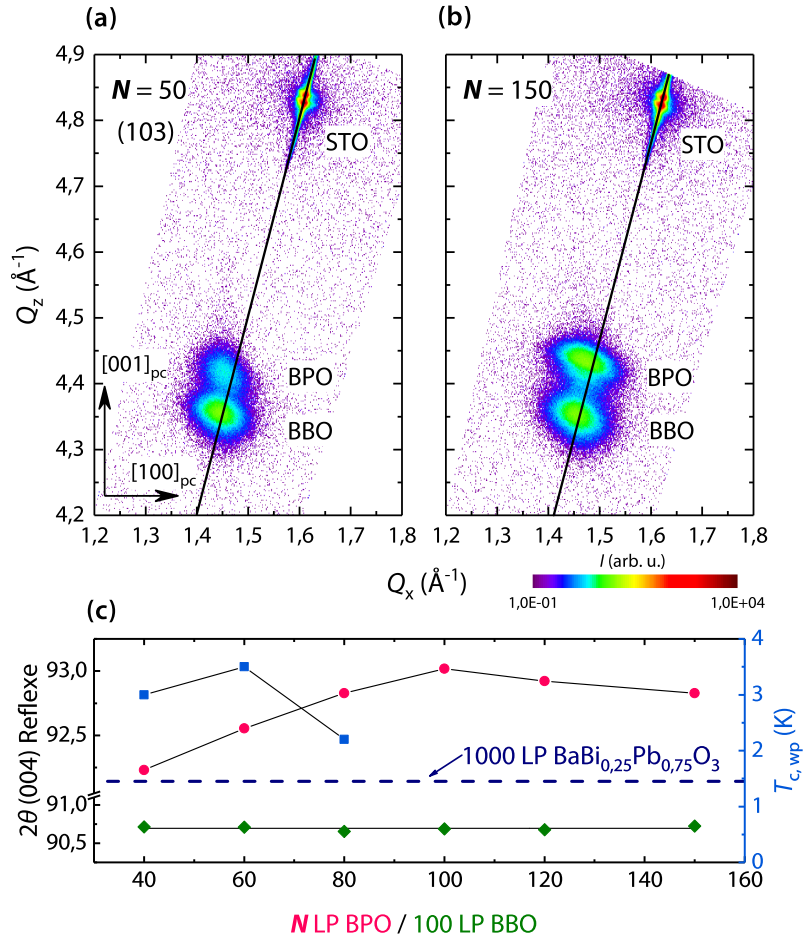


Abbildung 7.2: Untersuchungen der Verspannungseffekte in Bilagen aus BBO (100 LP) und BPO (N LP). Reziproke Raumkarten zweier Bilagen mit (a) $N = 50$ (supraleitend) und (b) $N = 150$ (metallisch) zeigen, dass BBO vollständig relaxiert auf STO aufwächst, BPO hingegen wächst teilweise verspannt auf BBO. Die beobachtete Verschiebung der BPO-Peakposition hin zu höheren Werten des Streuvektors Q_z für größere N unterstützt die Idee, dass das Auftreten der Supraleitung für kleine N durch die Verspannungen in den Bilagen beeinflusst wird. In Teilabbildung (c) sind die Peakpositionen der (004)-Reflexe und die Sprungtemperaturen $T_{c,wp}$ über der Anzahl der Laserpulse N aufgetragen. Die Reflexpositionen der ersten Schicht BBO (grüne Rauten) variieren nicht mit der Schichtdicke der zweiten BPO-Lage. Für kleinere N wird eine Verschiebung der BPO-Peakpositionen (pinke Kreise) hin zu kleineren Winkeln beobachtet, konsistent mit den Ergebnissen in (a) und (b). Diese Verschiebung geht einher mit der Beobachtung der Supraleitung in den Bilagen, dargestellt durch die Sprungtemperaturen (blaue Quadrate). Diese Werte wurden aus den elektrischen Transportuntersuchungen ermittelt. Abbildung auch veröffentlicht in [25].

7.3 BKT-Natur des supraleitenden Phasenübergangs

Der BKT-Phasenübergang in 2D Schichten wird durch das Aufbrechen topologisch geordneter Vortex-Antivortex-Paare oberhalb einer kritischen Temperatur T_{BKT} charakterisiert. Die Signaturen eines derartigen Übergangs finden sich in den elektronischen Transporteigenschaften. Wird der supraleitende Zustand in den Bilagen durch eine 2D Schicht verursacht ist zu erwarten, die Kennzeichen für einen BKT-Übergang im temperaturabhängigen Widerstand und den $U(I)$ -Kurven zu finden (vergleiche Kapitel 3.1). Daher wurde die Natur der supraleitenden Bilagen BBO/BPO mit 60 LP BPO unter diesem Gesichtspunkt überprüft.

Abbildung 7.3 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik einer supraleitenden Bilage mit 100 LP BBO auf STO und 60 LP BPO auf BBO. Dies entspricht Schichtdicken von etwa 43 nm BBO und etwa 18 nm BPO. Die Sprungtemperatur der Probe beträgt $T_{\text{c,wp}} = 3,7 \text{ K}$ (vergleiche Abbildung 7.5). Diese Heterostruktur ent-

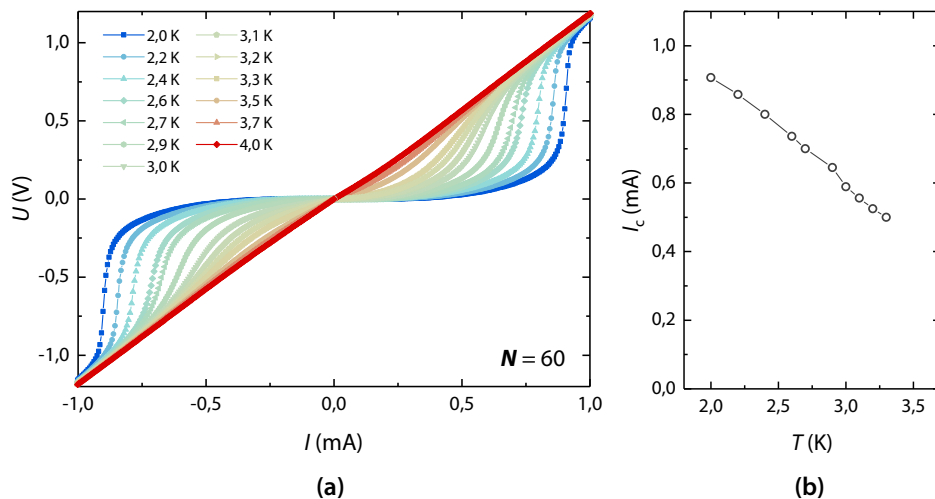


Abbildung 7.3: Strom-Spannungs-Charakteristik einer Bilage mit $N = 60$ im Temperaturbereich 2 K bis 4 K. (a) Bei 2 K befindet sich die Probe im supraleitenden Zustand während ein Strom in Vierpunkt-Geometrie angelegt wird. Durch das Erhöhen des Stroms wird ein kritischer Wert I_c erreicht und die Probe geht in den normalleitenden Zustand über. (b) Als Kriterium für den kritischen Strom I_c wird der Wendepunkt der Kennlinien zur Auswertung verwendet. I_c nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Kennlinien gemessen bei 3,5 K bis 4,0 K zeigen keinen Übergang in den supraleitenden Zustand mehr.

7.3 BKT-Natur des supraleitenden Phasenübergangs

spricht den Bilagen, die ein Optimum in $T_{c,wp}$ zeigen. Die Probe wird im Temperaturbereich um den supraleitenden Phasenübergang zwischen 2 K und 4 K untersucht. Durch das Anlegen eines ansteigenden elektrischen Stroms an die Probe in Vierpunkt-Geometrie wird die Supraleitung zerstört und die Probe wird normalleitend. Hierdurch wird der Dünnfilm etwas erwärmt, was sich bei anschließend abfallendem Strom wiederum in Hysteresen in den $U(I)$ -Kennlinien bemerkbar macht. Diese können bei hinreichend langsam ausgeführter Messung zwar klein gehalten werden, für die folgenden Auswertungen werden dennoch ausschließlich die jeweiligen Messungen aus dem supraleitenden Zustand heraus von 0 mA bis 1,5 mA verwendet. Anhand dieser Kurven wurde der kritische Strom I_c bestimmt, der als Wendepunkt der Kennlinien definiert wird. Der kritische Strom bei 2 K ist am höchsten und beträgt 0,9 mA. Die Kennlinien bei 3,5 K und 3,7 K zeigen, dass die Probe nicht mehr vollständig supraleitend wird. Die 4,0 K-Kurve zeigt ein lineares und somit vollständig ohmsches Verhalten der elektrischen Spannung in Abhängigkeit vom angelegten Strom.

Um die Probe auf Signaturen eines BKT-Übergangs hin zu untersuchen, werden die $U(I)$ -Kurven in Abbildung 7.4a in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen. Das Potenzgesetz gemäß Gleichung 3.7 aus der BKT-Theorie $U \propto I^\alpha$ wird in dieser Darstellung zur Geraden und der Exponent α kann aus der Geradensteigung bestimmt werden. Die Anpassungen der Messdaten im Bereich von I_c sind als schwarze Linien in Abbildung 7.4a dargestellt.

Der angelegte Strom bricht die Vortex-Antivortex-Paarverbindung und zeigt bei $T = T_{BKT}$ das Potenzverhalten mit $\alpha = 3$ [89]. Eine Gerade mit der Steigung 3 kennzeichnet T_{BKT} und ist als blaue Linie in Teilabbildung 7.4a eingezeichnet. Sie fällt mit den $U(I)$ -Messdaten für 3,2 K im BKT-Bereich zusammen. In Abbildung 7.4b sind die für die Potenz α extrahierten Werte in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Diese Darstellung zeigt, dass $\alpha = 3$ knapp unterhalb von 3,2 K, bei etwa 3,19 K erreicht ist. Für Temperaturen kleiner 3,19 K steigt α stark an.

In den Kennlinien in Abbildung 7.4a sind zwei nichtlineare Regime erkennbar. Abgesehen vom BKT-Übergangsbereich wird im Bereich kleiner Ströme eben-

7.3 BKT-Natur des supraleitenden Phasenübergangs

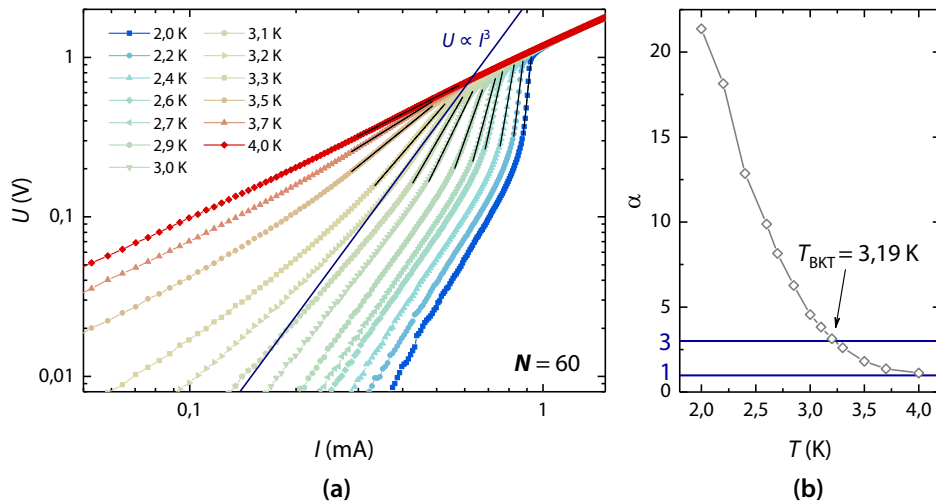


Abbildung 7.4: Analyse der Strom-Spannungs-Charakteristik einer Bilage mit 60 LP BPO im Temperaturbereich 2 K bis 4 K. **(a)** $U(I)$ -Kennlinien in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Polynomielle Fits der Messdaten im Bereich des BKT-Phasenübergangs sind als schwarze Linien dargestellt. Die Abweichungen der Anpassung der Messdaten für kleine Stromstärken sind Finite Size Effekten zuzuschreiben [162]. Die blaue Gerade mit der Gleichung $U \propto I^3$ trifft die Messdaten der Kennlinie bei 3,2 K im BKT-Übergangsbereich. **(b)** Temperaturabhängigkeit des Exponenten α zur Ermittlung von T_{BKT} bei $\alpha = 3$. Die Datenpunkte stammen aus den Anpassungen der Messwerte in Teilabbildung (a). Die Übergangstemperatur kann zu 3,19 K bestimmt werden. Abbildung auch veröffentlicht in [25].

falls ein nichtlineares Verhalten beobachtet. Dort kann ein ohmsches Verhalten in $U(I)$ auftreten, ein sogenannter Finite Size Effekt (FSE) aufgrund der endlichen Probengröße [91]. Ein nichtlineares Verhalten wird hier erwartet aufgrund des Aufbrechens virtueller Vortex-Antivortex-Paare an den Rändern der Probe [162]. Mit zunehmender Stromstärke folgt ein Übergang in ein Regime mit größeren Steigungen in der logarithmischen Darstellung. Hier hat sich die Auswertung des BKT-Verhaltens als Standard etabliert. Für ausreichend hohe Ströme nahe I_c wird angenommen, dass das Aufbrechen der Vortex-Antivortex-Paarverbindung das $U(I)$ -Verhalten dominiert.

Im Idealfall einer homogenen, unendlich ausgedehnten Probe würde man einen Sprung von $\alpha = 1$ auf $\alpha = 3$ erwarten, der für reale Proben aufgrund von Inhomogenitäten und FSE verbreitert wird [89]. Diese Verbreiterung wird auch

7.3 BKT-Natur des supraleitenden Phasenübergangs

in den Ergebnissen dieser Arbeit beobachtet (siehe Abbildung 7.4) sowie in weiteren Veröffentlichungen zu zweidimensionalen Supraleitern [13, 92, 160].

Unabhängig von den $U(I)$ -Kennlinien kennzeichnet ein BKT-Phasenübergang auch den temperaturabhängigen Verlauf des elektrischen Widerstands auf charakteristische Weise. Nahe T_{BKT} folgt der Widerstand der Gesetzmäßigkeit gemäß Gleichung 3.9. Abbildung 7.5a zeigt die $R(T)$ -Kurve der untersuchten Bilage bei tiefen Temperaturen im Bereich des supraleitenden Phasenübergangs. Die Messdaten wurden mittels Gleichung 3.9 angepasst (pinke Linie). Basierend auf Benfatto u. a. [89] und nach He u. a. [92] kann ein 2D supraleitender Phasenübergang in vier Bereiche untergliedert werden. Zunächst ist die Probe supraleitend mit $R = 0$. Die Rundung im Übergangsbereich nahe $R = 0$ kann von Inhomogenitäten und FSE verursacht werden. Mit zunehmender Temperatur folgt daraufhin der BKT-Übergangsbereich. In diesem Temperaturbereich oberhalb T_{BKT} folgt der Widerstandsverlauf Gleichung 3.9. Nimmt die Temperatur weiter zu, beginnt das GL-Fluktuationsregime [89]. Ein Fit von Gleichung 3.9 an die Messdaten lie-

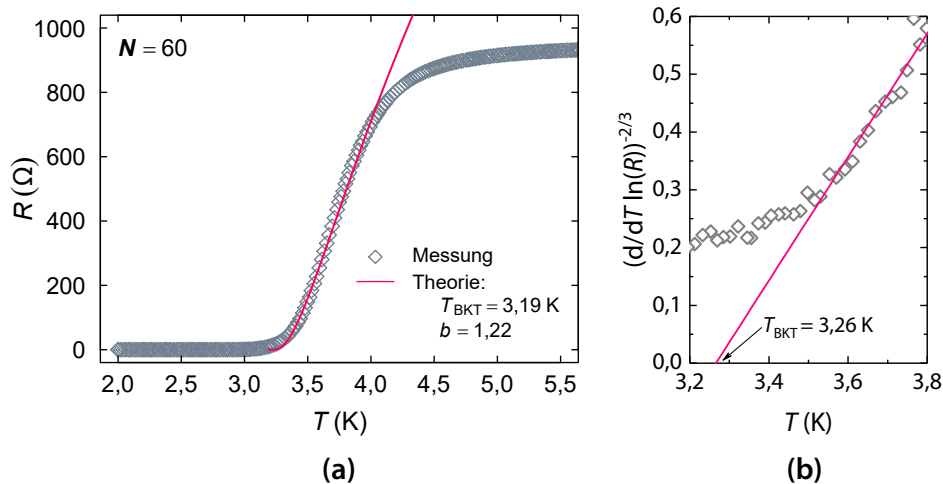


Abbildung 7.5: Untersuchung des Transportverhaltens der Bilage BBO/BPO mit 60 LP BPO. (a) Zur Ermittlung von T_{BKT} in $R(T)$ wird der BKT-Bereich des supraleitenden Phasenübergangs mittels der Gleichung 3.9 angepasst. Der Fit liefert $T_{\text{BKT}} = 3,19 \text{ K}$ und $b = 1,22$. (b) Die Auftragung der Daten $[d(\ln R)/dT]^{(-2/3)}$ über T liefert mittels linearem Fit $T_{\text{BKT}} = 3,26 \text{ K}$. Abbildung auch veröffentlicht in [25].

7.4 Anisotropie des Magnetotransports

fert $T_{\text{BKT}} = 3,19 \text{ K}$ für $b = 1,22$. Erwartungsgemäß liegt der Materialparameter b in der Größenordnung 1 [94].

Werden die Messdaten aufgetragen als $[d(\ln R)/dT]^{(-2/3)}$ über T wie in Teilabbildung 7.5b gezeigt, kann T_{BKT} mit Hilfe eines linearen Fits im BKT-Bereich bestimmt werden. Diese Auswertung liefert $3,26 \text{ K}$ für T_{BKT} .

Beide Varianten der Auswertung zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der unabhängigen, in Abbildung 7.4 gezeigten Auswertung der $U(I)$ -Kennlinien mit $3,19 \text{ K}$. Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen der Bilage aus BBO und BPO ($N = 60$) somit die Signaturen eines BKT-Phasenübergangs. Diese Ergebnisse deuten daher auf eine 2D Natur der untersuchten Bilage hin.

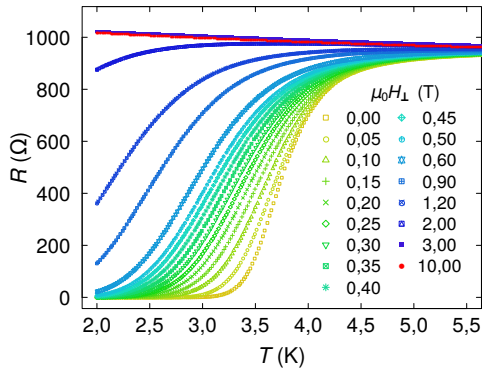
Die Resultate der BKT-Auswertung sind gut reproduzierbar. Weitere Proben zeigen ebenfalls die Charakteristika eines BKT-Phasenübergangs. Die Untersuchung einer vergleichbaren Bilage – hergestellt unter den gleichen PLD-Wachstumsbedingungen – mit $T_{\text{c,wp}} \approx 3,6 \text{ K}$ ergibt $T_{\text{BKT}} \approx 3,3 \text{ K}$. Auch diese Auswertung wurde sowohl anhand der $R(T)$ -Kurve (vergleiche Abbildung 7.5) als auch anhand der $U(I)$ -Kennlinien durchgeführt (vergleiche Abbildung 7.4).

7.4 Anisotropie des Magnetotransports

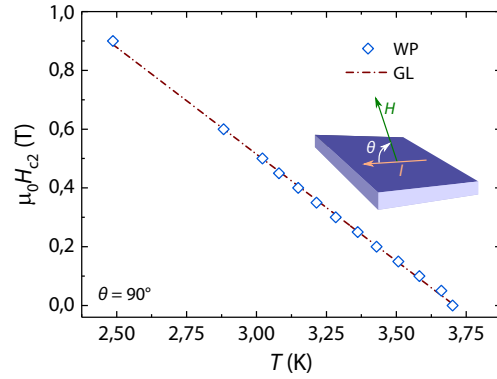
Eine von BKT unabhängige Prüfung der 2D Supraleitung kann mittels Untersuchungen des Magnetotransports und deren Auswertung im Ginzburg-Landau-Regime für Magnetfelder bis zu H_{c2} durchgeführt werden. Ist die Schichtdicke der supraleitenden Schicht d_{SL} vergleichbar oder kleiner als die GL Kohärenzlänge ξ_{GL} , wird eine starke Anisotropie der supraleitenden Übergänge abhängig von der Richtung des von außen angelegten Magnetfelds erwartet.

Die Bilage BBO/BPO mit $N = 60$ aus dem vorangegangenen Unterkapitel zeigt Signaturen eines BKT-Phasenübergangs. Nun wird das Transportverhalten der Probe im äußeren Magnetfeld weiter charakterisiert. Abbildung 7.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands für verschiedene Stärken des

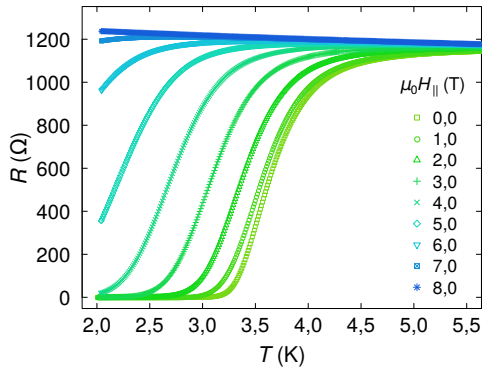
7.4 Anisotropie des Magnetotransports



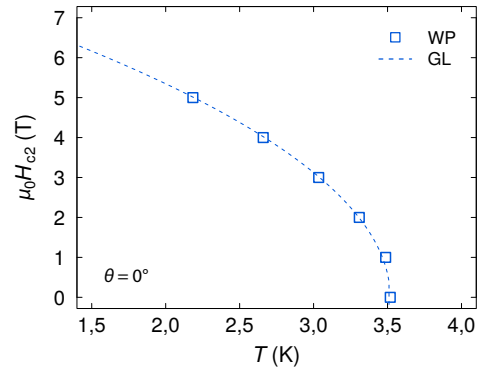
(a) BBO/BPO: $N = 60$, $\theta = 90^\circ$



(b) BBO/BPO: $N = 60$, $\theta = 90^\circ$



(c) BBO/BPO: $N = 60$, $\theta = 0^\circ$



(d) BBO/BPO: $N = 60$, $\theta = 0^\circ$

Abbildung 7.6: Auswertung der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} der Bilage BBO/BPO mit 60 LP BPO in senkrechter und paralleler Einstellung der Feldrichtung zur Filmoberfläche. (a) $R(T)$ -Kurven in senkrechter Konfiguration $\theta = 90^\circ$ unter Variation der magnetischen Feldstärke von 0 T – 10 T. Zur Auswertung werden die Ableitungen der $R(T)$ -Messungen mittels Gauß-Fit angepasst und die Wendepunkte bestimmt. (b) Auftragung der extrahierten Werte für $H_{c2,\perp}$, die einem linearen Verlauf mit der Temperatur folgen. Die Daten wurden mittels den Gleichungen 3.11 und 3.14 angepasst (gestrichelte Linie). Daraus kann die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge abgeschätzt werden als $\xi_{GL}(0\text{ K}) \approx 11\text{ nm}$. (c) $R(T)$ -Kurven in parallelem Magnetfeld $\theta = 0^\circ$. Bei einer magnetischen Felddichte von 8 T wird kein Knick im $R(T)$ -Verlauf mehr beobachtet. (d) Die daraus extrahierten Werte folgen dem Verlauf $H_{c2,\parallel}(T) \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$ und wurden mittels den Gleichungen 3.11 und 3.15 angepasst (gestrichelte Linie). Abbildung auch veröffentlicht in [25].

7.4 Anisotropie des Magnetotransports

Magnetfelds sowie das daraus ermittelte obere kritische Magnetfeld $H_{c2}(T)$ in paralleler ($H_{c2,\parallel}$) und senkrechter ($H_{c2,\perp}$) Einstellung zur Filmoberfläche.

Abbildung 7.6a zeigt die $R(T)$ -Kurven der untersuchten Bilage unter Variation der magnetischen Flussdichte von 0 T bis 10 T für die senkrechte Konfiguration $\theta = 90^\circ$. Mit zunehmender Stärke des angelegten Magnetfelds wird der supraleitende Phasenübergang hin zu kleineren Temperaturen verschoben. Ab einer Magnetfeldstärke von 3 T ist im untersuchten Temperaturbereich bis 2 K kein Knick in der $R(T)$ -Kurve mehr zu beobachten. Für höhere Felder unterscheiden sich die Messkurven nicht, was beispielsweise die $R(T)$ -Kurve bei 10 T zeigt (rote Punkte in Abbildung 7.6a). Als Kriterium für das obere kritische Magnetfeld des Supraleiters H_{c2} wird der Wendepunkt der Widerstandskurven verwendet. Dies geschieht analog zur Auswertung der kritischen Temperatur $T_{c,wp}$ des Supraleiters. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Teilabbildung 7.6b dargestellt. Die kritischen Felder $H_{c2,\perp}$ folgen abhängig von der Temperatur einem linearen Verlauf $H_{c2,\perp}(T) \propto (1 - T/T_c)$.

Analog dazu wurde die Probe im parallelen Magnetfeld $\theta = 0^\circ$ untersucht. Die Ergebnisse sind in den Teilabbildungen 7.6c und 7.6d dargestellt. Mit zunehmender Magnetfeldstärke wird der supraleitende Phasenübergang wieder zu kleineren Temperaturen verschoben. Ab einer magnetischen Flussdichte von 8 T wird im Rahmen des untersuchten Messbereichs kein Knick in der $R(T)$ -Kurve mehr beobachtet. Um den supraleitenden Phasenübergang zu unterdrücken müssen also parallel zur Filmoberfläche wesentlich höhere magnetische Flussdichten angelegt werden als im senkrechten Fall. Der Verlauf der kritischen Felder $H_{c2,\parallel}$ abhängig von der Temperatur folgt einem wurzelförmigen Verlauf $H_{c2,\parallel}(T) \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$.

Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit wurden die Gleichungen 3.11, 3.14 und 3.15 aus der GL-Theorie für 2D supraleitende Filme an die Messwerte für die kritischen Magnetfelder angepasst (gestrichelte Linien in den Abbildungen 7.6b und 7.6d). Wie in den Abbildungen zu erkennen ist, entsprechen die gemessenen Temperaturabhängigkeiten gut den theoretischen Erwartungen für 2D Supraleiter. Für 3D isotrope Supraleiter würde man im Gegensatz

7.4 Anisotropie des Magnetotransports

zur Beobachtung einen linearen Temperaturverlauf sowohl für $H_{c2,\perp}$ als auch für $H_{c2,\parallel}$ erwarten [107].

Mit Hilfe der temperaturabhängigen Auswertung der kritischen Magnetfelder $H_{c2,\perp}$ kann die GL Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0\text{ K})$ anhand Gleichung 3.14 abgeschätzt werden wie folgt:

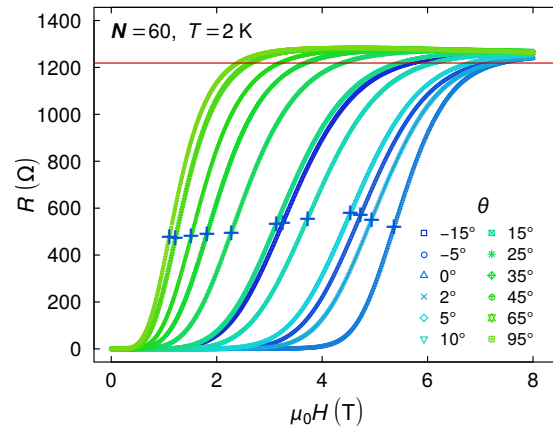
$$\xi_{GL}(0\text{ K}) = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2,\perp}(0\text{ K})}}. \quad (7.1)$$

Die Auswertung der linearen Extrapolation von $H_{c2,\perp}$ bei $T = 0\text{ K}$ ergibt für die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0\text{ K}) \approx 11\text{ nm}$.

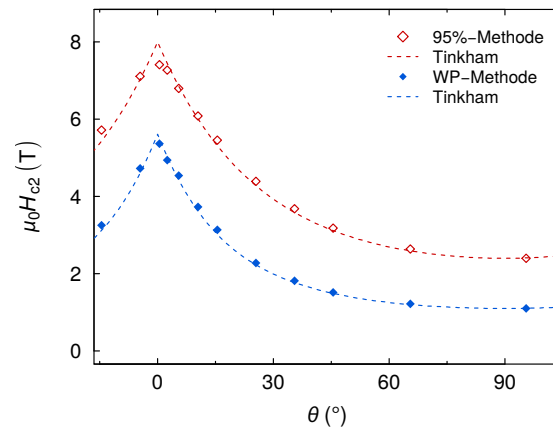
Aus $\xi_{GL}(0\text{ K})$ wiederum sowie aus dem Fit aus Abbildung 7.6d und Gleichung 3.15 kann die supraleitende Schichtdicke d_{SL} bei $T = 0\text{ K}$ als 13 nm abgeschätzt werden. Da jedoch lediglich Messwerte nahe des supraleitenden Übergangs vorliegen, kann die Extrapolation von $H_{c2,\parallel}$ zu $T = 0\text{ K}$ sehr ungenau sein. Fehler aus der Bestimmung von $\xi_{GL}(0\text{ K})$ pflanzen sich zudem fort. Im Rahmen einer gleichartigen Auswertung diskutieren He u. a., dass das obere kritische Feld $H_{c2,\parallel}$ womöglich sogar durch das Pauli-Limit für Supraleitung (auch paramagnetischer Limes) ersetzt werden muss [92]. Insgesamt wird daher eine höhere Genauigkeit in der Bestimmung von d_{SL} aus der sich anschließenden Auswertung auf Basis der Tinkham-Gleichung 7.2 erwartet.

In den temperaturabhängigen Widerstandskurven zeigt die Bilage BBO/BPO ($N = 60$) eine starke Anisotropie abhängig von der Richtung des äußeren Magnetfelds. Diskutiert wurden bislang die Winkeleinstellungen senkrecht ($\theta = 90^\circ$) und parallel ($\theta = 0^\circ$) zur Filmoberfläche. Im Folgenden wird der Magnetowiderstand der Probe bei fester Temperatur $T = 2\text{ K}$ im Winkelbereich -15° bis 95° betrachtet. Abbildung 7.7 zeigt die Messergebnisse und Auswertungen der Daten. Die supraleitenden Übergangskurven zeigen, dass bei paralleler Einstellung des Magnetfelds zur Filmgrenzfläche ($\theta = 0^\circ$) die Feldstärken am höchsten sind, die an die Probe angelegt werden müssen um die Supraleitung zu zerstören. Im Gegensatz dazu sind die Feldstärken in der senkrechten Konfiguration ($\theta = 90^\circ$) am kleinsten. Aus den Widerstandsmessungen wird das kritische Feld bestimmt beim Wen-

7.4 Anisotropie des Magnetotransports



(a)



(b)

Abbildung 7.7: Untersuchung der Anisotropie des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} der supraleitenden Bilage mit 60 LP BPO unter Variation der Richtung des externen Magnetfelds in Bezug zur Probenoberfläche. **(a)** $R(B)$ -Kurven gemessen bei 2 K und unter Variation des Neigungswinkels θ zwischen der Richtung von B und der Filmebene. H_{c2} wird anhand der Wendepunkte der Übergangskurven ermittelt (blaue Kreuze). Als zweite Methode wird ein 95 %-Kriterium angewandt (rote Linie). **(b)** H_{c2} für die WP-Methode und die 95 %-Methode. Die Anpassung der ermittelten Werte mittels Tinkham-Formel 3.16 (gestrichelte Linien) liefert $H_{c2,\parallel}$ und $H_{c2,\perp}$. Der qualitative Verlauf der unterschiedlich ermittelten Werte H_{c2} ist gleich. Abbildung auch veröffentlicht in [25].

7.4 Anisotropie des Magnetotransports

depunkt der supraleitenden Phasenübergänge. Diese in Abbildung 7.7b gezeigte Winkelabhängigkeit ergibt eine spitze Kurve, die bei $\theta \approx 0^\circ$ in ein scharfes Maximum gipfelt.

Die ermittelten Werte der kritischen Felder in Teilabbildung 7.7b wurden mit der Formel von Tinkham (Gleichung 3.16) für 2D supraleitende Filme angepasst (blau gestrichelte Kurve). Mit Hilfe dieser numerischen Auswertung konnten die kritischen Felder bestimmt werden als $H_{c2,\perp} = 1,1$ T und $H_{c2,\parallel} = 5,6$ T. Das Verhältnis der beiden kritischen Felder beträgt demnach $H_{c2,\parallel} / H_{c2,\perp} = 5,1$.

Die Dicke der supraleitenden Schicht kann anhand der ermittelten Werte für die kritischen Felder nach Harper und Tinkham abgeschätzt werden wie folgt [106]:

$$d_{\text{SL}} = \sqrt{\frac{6\Phi_0 H_{c2,\perp}}{\pi H_{c2,\parallel}^2}}. \quad (7.2)$$

Die Abschätzung ergibt eine supraleitende Schichtdicke $d_{\text{SL}} \approx 11,8$ nm für die untersuchte Bilage BBO/BPO ($N = 60$).

Die experimentelle Bestimmung der kritischen Felder H_{c2} wird in der Literatur nicht einheitlich durchgeführt. Daher wird in Abbildung 7.7 als zweite Methode eine Auswertung der gemessenen $R(H)$ -Kurven über ein 95 %-Kriterium gezeigt (orange Linie). H_{c2} entspricht im Rahmen dieser Auswertung demjenigen Magnetfeld, bei dem $R(H)$ 95 % des elektrischen Widerstands im Normalzustand erreicht. Die Anpassung der kritischen Felder mittels der Tinkham-Gleichung ergibt dann $H_{c2,\perp} = 2,4$ T und $H_{c2,\parallel} = 8,0$ T. Die Abschätzung der supraleitenden Schichtdicke mit Hilfe von Gleichung 7.2 liefert $d_{\text{SL}} \approx 12,2$ nm. Die geringe Abweichung von $d_{\text{SL},95\%}$ gegenüber $d_{\text{SL},\text{WP}}$ von nur 0,4 nm zeigt die Robustheit der Ermittlung von d_{SL} hinsichtlich verschiedener Auswertungsmöglichkeiten der Magnetotransportdaten.

Die Ergebnisse der Tinkham-Auswertung sind gut reproduzierbar. Die Untersuchung einer vergleichbaren Bilage – hergestellt unter den gleichen PLD-Wachstumsbedingungen – mit $T_{\text{c,WP}} = 3,5$ K ergibt $d_{\text{SL},\text{WP}} \approx 9,7$ nm mit $H_{c2,\perp} = 1,0$ T und $H_{c2,\parallel} = 6,5$ T.

7.5 Vergleich mit dünnen $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Filmen

Zusammenfassend zeigen die Widerstandskurven eine starke Anisotropie hinsichtlich der Richtung des von außen angelegten Magnetfelds. Die kritischen Feldstärken sind in paralleler Konfiguration wesentlich höher als senkrecht zur Filmgrenzfläche. Die Auswertungen im GL-Regime bekräftigen daher die Vermutung einer 2D Natur der supraleitenden Schicht, die unabhängig davon die Charakteristika eines BKT-Phasenübergangs zeigt. Die Dicke der supraleitenden Schicht d_{SL} ist mit 11,8 nm vergleichbar mit der ermittelten GL-Kohärenzlänge $\xi_{\text{GL}}(0 \text{ K})$ des Supraleiters. Dies ist konsistent mit den Voraussetzungen der GL Theorie [104, 163]. Darüber hinaus ist sie eindeutig dünner als die BPO-Schicht der Bilage, die etwa 18 nm dick ist.

Die Beobachtung $d_{\text{SL}} \approx \xi_{\text{GL}}(0 \text{ K})$ ist insofern interessant, als dass von ähnlichen Ergebnissen in supraleitenden Einkristallen aus $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ bereits berichtet wurde. Dort wird eine streifenartige Ausbildung der tetragonalen Phase im Bulk untersucht mit dem Resultat, dass x dann optimal ist wenn die Dicke der supraleitenden Streifen mit der Ginzburg-Landau Kohärenzlänge $\xi_{\text{GL}}(0 \text{ K})$ übereinstimmt [61]. Die entsprechende grafische Auswertung wird im Abschnitt 8 (Abbildung 8.3) gezeigt.

7.5 Vergleich mit dünnen $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Filmen

Zum Vergleich der beobachteten Anisotropie im Magnetotransport der supraleitenden Bilage BBO/BPO ($N = 60$) in Abbildung 7.7 werden in Abbildung 7.8 Messergebnisse von supraleitenden Monolagen aus BBPO mit 40 LP und 60 LP betrachtet.

Die $R(H)$ -Kurven der BBPO-Monolagen in den Teilabbildungen 7.8a und 7.8c sind im untersuchten Bereich zwischen -20° und 90° weniger stark aufgespreizt als die $R(H)$ -Kurven der Bilagen (Abbildung 7.7a), was bereits auf eine weniger stark ausgeprägte Anisotropie in H_{c2} hinweist. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Auftragung der kritischen Felder $H_{c2}(\theta)$ in 7.8b und 7.8d wieder. Aufgrund der wesentlich schwächer ausgeprägten Anisotropie gelingt eine Anpassung mit Hilfe der Tinkham-Formel 3.16 nicht mehr (gestrichelte Linien). Das Verhältnis

7.5 Vergleich mit dünnen $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Filmen

$H_{c2,\parallel} / H_{c2,\perp}$ für die Probe mit 40 LP beträgt circa 1,6 und für die 60 LP-Schicht circa 1,2. Das im Vergleich zu den Bilagen kleinere Verhältnis der kritischen Felder entspricht den Erwartungen für nicht 2D Filme [106, 107]. Die Ausprägung der Spitze bei 0° nimmt mit zunehmender Schichtdicke in ihrer Ausprägung weiter ab. Dies zeigen auch die weiteren Auswertungen in Abbildung A.5 im Anhang A.1.

Gemäß den Auswertungen aus der Reflektometrie betragen die Schichtdicken dieser beiden untersuchten BBPO-Filme etwa 18 nm (40 LP) und etwa 27 nm (60 LP). Eine Abschätzung der supraleitenden Schichtdicken anhand von Gleichung 7.2 ergibt $d_{\text{SL}}(40 \text{ LP}) \approx 22,0 \text{ nm}$ und $d_{\text{SL}}(60 \text{ LP}) \approx 25,6 \text{ nm}$. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den mittels Reflektometrie ermittelten Schichtdicken.

Zusammenfassend zeigen demnach supraleitende Filme aus BBPO mit einer Schichtdicke von etwa 18 nm keine derart stark ausgeprägte winkelabhängige Anisotropie im Magnetotransport wie die Bilage BBO/BPO mit 60 LP (etwa 18 nm) BPO. Eine 2D Geometrie kann demnach anhand dieser Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Im Vergleich zu diesem Supraleiter verhält sich die Elektronenstruktur an der Grenzfläche von BBO und BPO also anders.

7.5 Vergleich mit dünnen $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Filmen

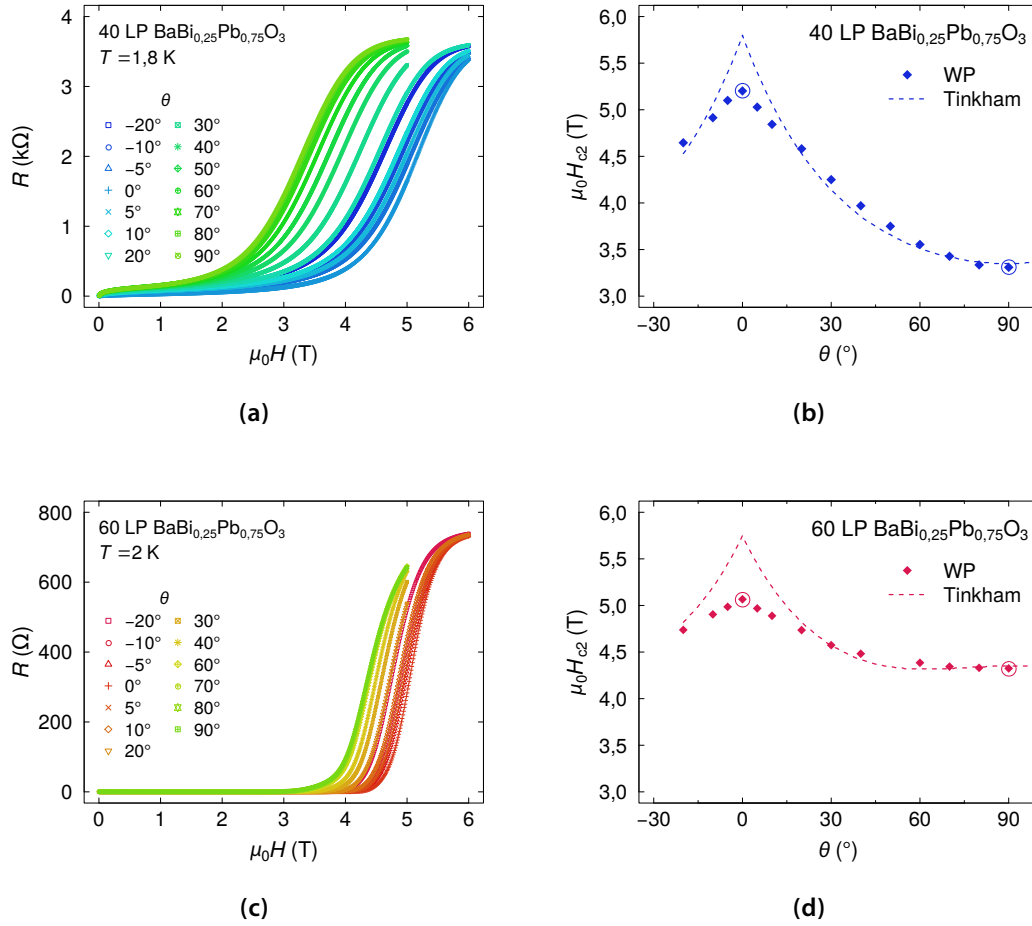


Abbildung 7.8: Untersuchung der Anisotropie zweier Monolagen aus 40 LP und 60 LP BBPO. **(a)** und **(c)** $R(H)$ -Kurven unter Variation der Richtung des angelegten Magnetfelds. **(b)** und **(d)** Auftragung der ermittelten kritischen Feldwerte $H_{c2}(\theta)$. Die Tinkham-Formel 3.16 beschreibt die winkelabhängige Anisotropie in 2D supraleitenden Filmen und kann hier nicht sinnvoll angewandt werden (gestrichelte Linien). Die Werte für $H_{c2,\parallel}$ und $H_{c2,\perp}$ werden anhand der Wendepunkte ermittelt. Sie betragen: $H_{c2,\parallel}(40 \text{ LP}) = 5,2 \text{ T}$, $H_{c2,\perp}(40 \text{ LP}) = 3,3 \text{ T}$, $H_{c2,\parallel}(60 \text{ LP}) = 5,1 \text{ T}$ und $H_{c2,\perp}(60 \text{ LP}) = 4,3 \text{ T}$. Abbildung **(b)** auch veröffentlicht in [25].

7.6 Supraleitung und Spin-Bahn-Kopplung

In 2D Metallschichten aus BPO wird aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung eine schwache Anti-Lokalisierung beobachtet (siehe Kapitel 6.4). Für Bismut wird theoretisch eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung als für Blei erwartet [17]. Daher wurde der Magnetowiderstand der supraleitenden Bilagen ebenfalls untersucht. Im Rahmen dieser Experimente und in Zusammenarbeit mit P. Seiler [115] kam die Frage nach dem prinzipiellen Zusammenhang der Supraleitung und der Spin-Bahn-Kopplung in den Bilagen auf.

In Abbildung 7.9 sind die ersten experimentellen und theoretischen Ergebnisse zu den elektronischen Transportuntersuchungen einer Bilage aus BBO/BPO mit 50 LP gezeigt. Den vorliegenden Messdaten konnte weder eine Lokalisierung noch eine Anti-Lokalisierung eindeutig zugewiesen werden [115]. Beiträge durch supraleitende Fluktuationen wurden ebenfalls berücksichtigt [115]. Das genaue Zusammenspiel zwischen der Supraleitung und der Spin-Bahn-Kopplung in den Bilagen bleibt daher eine offene Fragestellung für Folgearbeiten.

Das Zusammenspiel von Supraleitung und einer schwachen Lokalisierung beziehungsweise Anti-Lokalisierung wurde kürzlich in Filmen aus BBPO mit einer Schichtdicke von etwa 8 nm untersucht [167]. Als mögliche Ursache für die Unordnung im BBPO-System werden lokale Fluktuationen der Ladungsträgerdichtewelle diskutiert [167–169]. Harris u. a. beobachten derartige Fluktuationen der CDW auch im Zusammenhang mit der Zerstörung der Supraleitung in Heterostrukturen aus BPO und BBO [170].

7.6 Supraleitung und Spin-Bahn-Kopplung

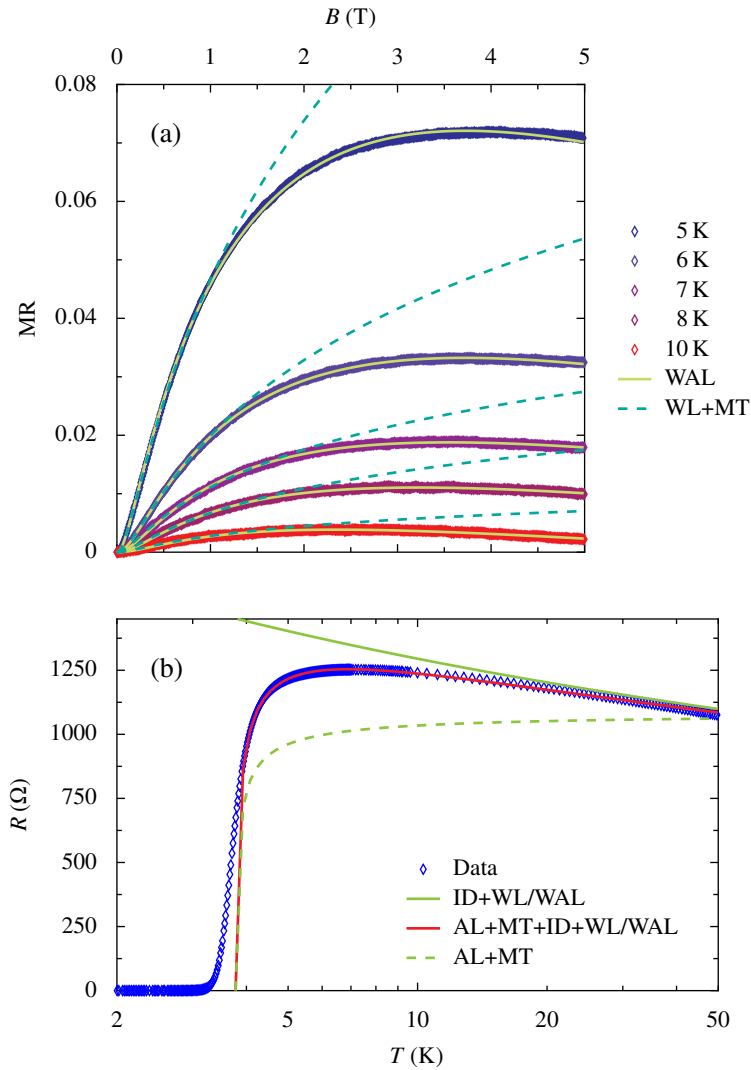


Abbildung 7.9: Temperaturabhängige Widerstandskurven einer Bilage aus BBO/BPO mit 50 LP BPO. (a) Die Messdaten zum Magnetowiderstand zwischen 5 K und 10 K können unter Annahme einer WAL gut angepasst werden (hellgrüne Linien). Entgegen den Erwartungen variiert aber der geometrische Faktor f_{geo} dabei, der die Geometrie zwischen den Spannungsabgriffen beschreibt. (b) Aus der $R(T)$ -Kurve der Probe ergibt sich zudem ein davon abweichender Wert für f_{geo} . Im Rahmen von weiteren Untersuchungen durch P. Seiler wurden zusätzlich zu den Beiträgen aus einer schwachen Lokalisierung beziehungsweise einer schwachen Anti-Lokalisierung (WL/WAL) unter anderem Beiträge durch supraleitende Fluktuationen (Aslamazov-Larkin- und Maki-Thompson-Fluktuationen [164–166], AL+MT) berücksichtigt (rote Linie). Für Details zu den theoretischen Anpassungen der Messdaten wird auf die Arbeit von P. Seiler [115] verwiesen. Abbildung von P. Seiler [115].

7.7 Reproduzierbarkeit der supraleitenden Eigenschaften

Bilagen aus BBO und BPO mit einer BPO-Schichtdicke von etwa 18 nm (60 LP) zeigen von allen untersuchten Proben die höchsten supraleitenden Sprungtemperaturen und die Signaturen eines BKT-Phasenübergangs im elektronischen Transportverhalten. Im Magnetotransport der Proben wird eine starke Anisotropie beobachtet abhängig von der Richtung des angelegten Magnetfelds. Die erste nachweislich supraleitende Bilage dieser Art (Probennummer B196) wurde im November 2015 hergestellt, die letzte im April 2017 (Probennummer B338). Abbildung 7.10 zeigt die $R(T)$ -Kurven beider Proben. Die kritischen Temperaturen betragen 3,7 K und 4,0 K und weichen damit nur geringfügig voneinander ab.

In den dazwischen liegenden eineinhalb Jahren konnten zahlreiche weitere supraleitende Bilagen unter unveränderten PLD-Bedingungen hergestellt werden. In Tabelle 7.1 sind die Bilagen dieser Arbeit aufgelistet, welche mit 60 LP BPO hergestellt wurden – jeweils unter den gleichen Wachstumsbedingungen. Die kri-

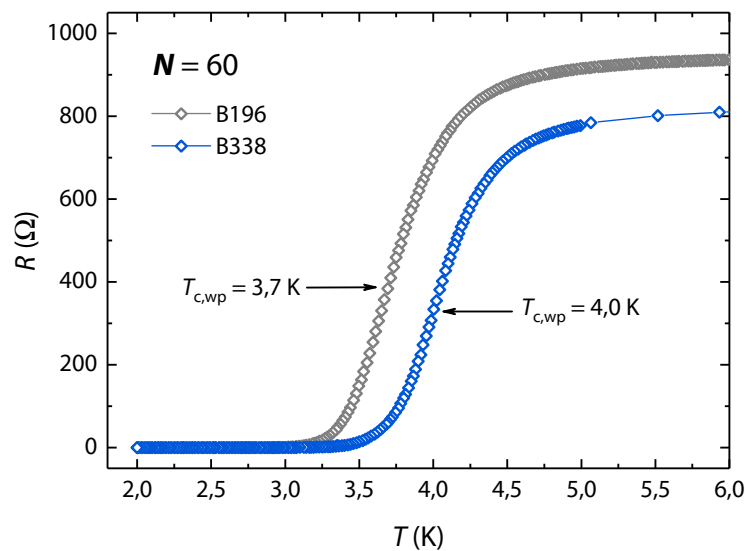


Abbildung 7.10: Messungen des elektrischen Transportverhaltens zweier Bilagen aus 100 LP BBO und 60 LP BPO in Abhängigkeit von der Temperatur. Beide Dünnschichten zeigen einen supraleitenden Phasenübergang bei 3,7 K beziehungsweise 4,0 K. Diese Bilagen und weitere wurden im Abstand von eineinhalb Jahren unter den gleichen Wachstumsbedingungen mittels PLD hergestellt (vergleiche Tabelle 7.1).

7.7 Reproduzierbarkeit der supraleitenden Eigenschaften

tische Temperatur der Bilagen beträgt $T_{c,wp} = 3,7$ K im arithmetischen Mittel mit einer Standardabweichung der Grundmenge von 0,2 K. Die geringe Abweichung der kritischen Temperaturen über eineinhalb Jahre deutet auf ein hohes Maß an Stabilität des PLD-Wachstumsprozesses hin.

Weiter zeigten die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bilagen keine Degradierungseffekte an Luft. Nach mehreren Wochen Lagerung im Trockenschrank und mehrfacher Handhabung an Luft wurden die gleichen Ergebnisse im elektrischen Transportverhalten gemessen, ohne dass eine Reduktion in $T_{c,wp}$ beobachtet wurde.

In den standardmäßig aufgenommenen Diffraktogrammen zeigten die Bilagen im Übrigen auch die in Kapitel 5 diskutierten Verspannungseffekte reproduzierbar (vergleiche Abbildung 5.12).

Probennummer	Herstellungsdatum	$T_{c,wp}$ (K)
B196	19.11.2015	3,7
B224	03.03.2016	3,6
B267	22.08.2016	3,5
B275	22.10.2016	3,5
B282	22.11.2016	3,6
B285	07.12.2016	3,7
B307	15.02.2017	4,0
B316	02.03.2017	3,6
B338	27.04.2017	4,0
Mittelwert		$3,7 \pm 0,2$

Tabelle 7.1: Tabellarische Auflistung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Bilagen mit einer BPO-Schichtdicke von etwa 18 nm (60 LP). Die Proben wurden bei etwa 550 °C und einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von 1 mbar auf STO-Substraten hergestellt. BBO wird mit einer Laserenergie von 650 mJ und einer Pulsrate von 3 Hz hergestellt und BPO mit 575 mJ und 5 Hz. Nach dem Wachstumsprozess wurden die Filme 20 min lang bei 400 °C mit Sauerstoff beladen bei 400 mbar Druck.

7.8 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit mittels gepulster Laserablation hergestellten Bilagen aus BBO und BPO zeigen abhängig von der Schichtdicke der oberen BPO-Lage einen supraleitenden Phasenübergang in den $R(T)$ -Kurven. Die Schichtdicke der ersten Lage BBO wurde dabei nicht variiert. Die Schichtdicke der zweiten Lage aus BPO wurde zwischen 30 LP (etwa 9 nm) und 150 LP (etwa 45 nm) verändert. Mit zunehmender BPO-Dicke zeigen die $R(T)$ -Kurven der Bilagen einen Halbleiter-Metall-Übergang im Temperaturbereich oberhalb des supraleitenden Phasenübergangs. Bilagen mit einer dünnen BPO-Schicht werden supraleitend bei tiefen Temperaturen mit Übergangstemperaturen bis zu $T_{c,wp} = 4,0$ K für $d_{BPO} = 18$ nm. Mit zunehmender Schichtdicke wird eine Verschiebung der kritischen Temperatur hin zu kleineren Werten beobachtet. Bei einer BPO-Schichtdicke ab $N = 150$ wird bis 2 K kein Knick im $R(T)$ -Verlauf in die supraleitende Phase mehr beobachtet. Weitere Untersuchungen der elektronischen Transporteigenschaften einer Bilage mit $N = 60$ zeigen die Charakteristika eines BKT-Übergangs. Dies wird allgemein als Hinweis auf einen 2D supraleitenden Zustand gedeutet.

Unabhängig davon gelingt der Nachweis der Zweidimensionalität der supraleitenden Schicht mit Hilfe der Untersuchungen des Magnetotransports der Bilage BBO/BPO mit $N = 60$. Die Probe zeigt eine stark ausgeprägte Anisotropie in Bezug auf die Richtung des angelegten Magnetfelds. Die temperaturabhängige Auswertung der oberen kritischen Magnetfelder H_{c2} dient zur Abschätzung der GL-Kohärenzlänge und ergibt $\xi_{GL}(0\text{ K}) \approx 11$ nm. Der winkelabhängige Verlauf von H_{c2} folgt den Erwartungen für einen 2D supraleitenden Film gemäß Tinkhams Gleichung 3.16. Die Abschätzung der Schichtdicke mittels Gleichung 7.2 ergibt $d_{SL} \approx 11,8$ nm. Diese Abschätzung erweist sich als robust hinsichtlich des Auswertungskriteriums des kritischen Magnetfelds. So ergibt sich bei der Auswertung der Wendepunkte und eines 95 %-Kriteriums im Vergleich eine geringfügige Abweichung von nur 0,4 nm. Die supraleitende Schichtdicke ist damit kleiner als die Schichtdicke der BPO-Lage.

7.8 Zusammenfassung

Dünne BBPO-Filme mit einer Schichtdicke von etwa 22 nm bis 26 nm zeigen zwar eine Spitze im winkelabhängigen Verhalten von H_{c2} bei $\theta = 0^\circ$. Die damit verbundene Anisotropie ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Bilagen mit $N = 60$. Die Ergebnisse können nicht mit der Tinkham-Gleichung 3.16 für 2D Filme angepasst werden.

Der im Transportverhalten beobachtete 2D supraleitende Zustand geht einher mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen, welche einen Spannungseffekt an der Grenzfläche zwischen BBO und BPO zeigen. Das untersuchte Bilagen-System stellt daher ein Beispiel für eine durch die Grenzfläche getriebene Veränderung des Grundzustands dar. Der zugrundeliegende Mechanismus, welcher sich auf die Kristallstruktur auswirkt, bleibt im Rahmen der Folgearbeiten noch zu klären.

Mit Hilfe von fotolithografisch und mittels Argon-Ionenstrahlätzen strukturierten Bilagen konnte das elektrische Transportverhalten der untersuchten Proben verifiziert werden. Damit werden Messfehler durch die Kontaktierung der Bilagen ausgeschlossen (siehe Anhang A.3).

Die elektrischen Transportuntersuchungen mit und ohne Magnetfeld deuten nicht auf eine Kationendurchmischung von Bismut und Blei unter Ausbildung einer BBPO-Mischphase hin. Eine potentielle Durchmischung kann nicht die beobachtete Schichtdickenabhängigkeit im temperaturabhängigen Transportverhalten erklären. Dabei wird angenommen, dass eine Durchmischung nicht von der Schichtdicke der oberen BPO-Lage abhängig sein sollte. Dünne Filme der Mischphase BBPO verhalten sich im Rahmen der Tinkham-Auswertung ebenfalls deutlich anders als die Bilagen. Sie zeigen keine derart stark ausgeprägte winkelabhängige Anisotropie im äußeren Magnetfeld. Wie in Kapitel 5 beschrieben sollte die Ausbildung einer etwa 12 nm dicken Mischphase auch in den XRD-Daten beobachtbar sein, was dort jedoch nicht der Fall ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels gepulster Laserablation epitaktische Dünnschichten aus der BaBiO_3 - BaPbO_3 -Familie hergestellt. Das besondere Augenmerk der Arbeit galt dabei der Herstellung eines neuartigen Supraleiters an der Grenzfläche zwischen zwei phasenreinen Schichten aus BBO und BPO. Um die idealen PLD Wachstumsparameter zu finden wurden zunächst Monolagen aus BBO, BPO und BBPO hergestellt und charakterisiert. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden anschließend supraleitende Bilagen BBO/BPO hergestellt und untersucht.

Die Ergebnisse der strukturellen Röntgenuntersuchungen zeigen, dass die untersuchten Materialien c-Achsen-orientiert und phasenrein auf (001)-orientierten SrTiO_3 -Substraten wachsen. Als Fazit der Experimente wird die äußerst gute einkristalline Qualität der dünnen BBO-Filme deutlich. Die Untersuchung der Oberflächentopografie mittels Rasterkraftmikroskopie zeigt sehr glatte Oberflächen mit einer Rauigkeit von nur wenigen Einheitslagen. In den Diffraktogrammen werden ausgeprägte Laue-Oszillationen neben den Bragg-Reflexen beobachtet. Polfiguren und reziproke Raumkarten bestätigen die Epitaxie in der Ebene. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie kann das Wachstumsprinzip von BBO auf STO aufgeklärt werden. Durch Domain Matching Epitaxy [131, 132] wird die nominelle Gitterfehlانpassung von 10 % auf etwa 2 % reduziert. Dabei wachsen elf Einheitszellen aus BBO auf zwölf Einheitszellen aus STO.

In den elektrischen $R(T)$ -Messungen zeigen BBO-Filme mit einem Anfangswiderstand von etwa $50 \text{ M}\Omega$ bei Raumtemperatur ein halbleitendes Verhalten. Filme aus $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ mit $x \approx 0,75$ durchlaufen einen supraleitenden Phasenübergang bei einer kritischen Temperatur von $T_{c,wp} \approx 8 \text{ K}$. Dünne BPO-Filme mit einer Schichtdicke ab etwa 18 nm folgen einem metallischen Verlauf in $R(T)$. Die

Widerstandsmessungen in transversaler Hall-Bar-Geometrie $R(H, T)$ zeigen eine lineare Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld und der Hall-Koeffizient ist negativ. Elektrische Transportuntersuchungen vergleichbar dünner einkristalliner BPO-Filme sind aus der Literatur nicht bekannt. Die vorliegenden Ergebnisse zu den einfachen Lagen aus BBO, BBPO und BPO stehen jedoch im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur für Pulverproben und dünne Einkristalle.

Im Rahmen der Magnetotransportuntersuchungen der BPO-Filme werden quantenmechanische Beiträge zur Leitfähigkeit beobachtet wie sie für zweidimensionale Elektronensysteme mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung charakteristisch sind. Die Messergebnisse zeigen die klare Signatur einer schwachen Anti-Lokalisierung bei niedrigen Temperaturen zwischen 2 K und 20 K. Der theoretischen Anpassung durch P. Seiler [115] liegt ein Einband-Modell mit Spin-Bahn-Kopplung zugrunde. Diese führt zu einer dreifachen Windung der Elektronenspins an der Fermi-Kante, die wiederum in einer Anti-Lokalisierung resultiert. Der Fit der Messdaten liefert ein effektives Spin-Bahn-Kopplungsfeld. Dieses entspricht der Größenordnung anderer zweidimensionaler Elektronensysteme und spricht für die starke Ausprägung der Spin-Bahn-Kopplung in den Filmen.

Alle in dieser Arbeit hergestellten Bilagen bestehen aus einer ersten Schicht BBO mit einer Dicke von etwa 43 nm (100 Laserpulse) sowie einer zweiten Schicht aus BPO, deren Dicke zwischen etwa 9 nm (30 Laserpulsen) und etwa 45 nm (150 Laserpulsen) variiert wurde. Abhängig von dieser zweiten Schichtdicke wird ein supraleitender Phasenübergang in $R(T)$ mit Übergangstemperaturen bis zu $T_{c,wp} = 4,0$ K beobachtet. Das Maximum in $T_{c,wp}$ zeigen die Bilagen mit 60 Laserpulsen BPO, was einer BPO-Schichtdicke von etwa 18 nm entspricht. Der supraleitende Phasenübergang geht einher mit einem Verspannungseffekt der BPO-Lage, der sich in den Röntgenuntersuchungen durch Verschiebungen der Reflexpositionen äußert. Mit zunehmender BPO-Schichtdicke relaxiert diese Verspannung, was wiederum mit einer Abnahme der kritischen Übergangstemperatur korreliert. Für Bilagen mit 150 Laserpulsen BPO (etwa 45 nm) wird im untersuchten Messbereich bis 2 K kein Knick in der temperaturabhängigen Wi-

derstandskurve mehr beobachtet. Im Temperaturbereich oberhalb des supraleitenden Phasenübergangs führt die Variation der BPO-Schichtdicke mit zunehmender Dicke zu einem Halbleiter-Metall-Übergang.

Bilagen BBO/BPO mit 60 Laserpulsen BPO zeigen in den elektronischen Transportuntersuchungen die Charakteristika eines topologischen Phasenübergangs nach Berezinskiĭ, Kosterlitz und Thouless [22, 23, 82, 83]. Das Aufbrechen des geordneten Vortex-Gitters äußert sich in einem nicht-linearen Verlauf der $U(I)$ -Kennlinien unterhalb von T_{BKT} . Die $R(T)$ -Kurven folgen dem erwarteten exponentiellen Verlauf gemäß der Theorie von Halperin und Nelson [94]. Diese Kennzeichen in den voneinander unabhängigen Experimenten werden allgemein als Hinweise auf ein zweidimensionales Elektronensystem gedeutet.

Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfelds kann die 2D-Natur des Elektronensystems an der Grenzfläche der Bilagen BBO/BPO zusätzlich geprüft werden. Die Ergebnisse dieser Magnetotransportmessungen zeigen eine stark ausgeprägte Anisotropie des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} abhängig von der Richtung des von außen angelegten Felds mit Bezug zur Filmebene. Die Winkelabhängigkeit der Richtung des kritischen Magnetfelds $H_{c2}(\theta)$ folgt dem gemäß der Relation von Tinkham erwarteten Verlauf. Das Verhältnis der beiden kritischen Feldwerte beträgt $H_{c2,\parallel} / H_{c2,\perp} = 5,1$. Als Maß für die Stärke der Anisotropie bestätigt es ebenfalls die zweidimensionale Geometrie der supraleitenden Schicht.

Mit Hilfe der Magnetotransportdaten kann die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge des Supraleiters abgeschätzt werden als $\xi_{\text{GL}}(0 \text{ K}) \approx 11,0 \text{ nm}$. Die Abschätzung der Schichtdicke des Supraleiters ergibt $d_{\text{SL}} \approx 11,8 \text{ nm}$. Damit ist die Dicke der supraleitenden Schicht einige Nanometer kleiner als die Dicke der BPO-Lage selbst und vergleichbar mit der Größe der Kohärenzlänge. Dünne BBPO-Filme zeigen im Gegensatz dazu keine derart stark ausgeprägte Anisotropie in $H_{c2}(\theta)$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit erstmals epitaktisch gewachsene, supraleitende Bilagen aus BBO/BPO auf STO untersucht wurden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass an der Grenzfläche dieses Halbleiters und Metalls eine supraleitende Schicht entsteht, die dünner ist als beide Schichten selbst. Die Proben zeigen in unabhängigen Experimenten die Kenn-

zeichen eines topologischen Phasenübergangs nach BKT. Die Geometrie des supraleitenden Elektronensystems ist daher auf zwei Dimensionen reduziert.

Die Entdeckung dieses neuartigen Supraleiters zwischen BBO und BPO stellt eine vielversprechende Grundlage für zukünftige Forschungsarbeiten dar. Dabei sollte der Fokus nicht allein auf den Bilagen liegen. Für die Monolagen aus BPO kann ebenfalls eine schwache Anti-Lokalisierung aufgrund einer starken Spin-Bahn-Kopplung nachgewiesen werden. Obwohl alle Materialkomponenten bereits seit vielen Jahren untersucht werden, stehen sie also weiterhin im Fokus des Forschungsinteresses. Konkrete Fragestellungen, die sich aus der vorliegenden Arbeit ergeben, werden im folgenden Ausblick dargestellt.

Zukünftige Fragestellungen zu BaBiO_3

Topologische Isolatoren sind durch geschützte topologische Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke eines ordinären Bulk-Isolators charakterisiert [16, 171]. Kürzliche theoretischen Studien berichten von der topologischen Natur von elektronendotiertem BBO [16, 17]. DFT-Rechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ergeben, dass BBO ein 3D topologischer Isolator ist [16]. Zur experimentellen Verifizierung der Theorie schlagen die Autoren den in Abbildung 8.1 gezeigten Schichtaufbau mit einem Dünnschicht aus BBO vor. Mit Hilfe eines elektrischen Felds von außen soll ein Elektronenüberschuss in einer Hälfte des Dünnschichts erzeugt werden. Theoretisch sollten damit die Oberflächenzustände messbar werden.

Neben den topologischen Eigenschaften der Materialien der BBO-Familie liegt ein besonderer Anreiz in ihrer gleichzeitig supraleitenden Natur. Eine supraleitende Grenzfläche zwischen zwei potentiellen topologischen Isolatoren wie in BBO/BPO könnte zum experimentellen Nachweis von Majorana-Fermionen verhelfen [16, 17, 25, 172]. Dazu muss jedoch zunächst die Realisierung und der experimentelle Nachweis der topologischen Oberflächenzustände gelingen – beispielsweise mittels Feldeffekt oder chemischer Dotierung.

8 Zusammenfassung und Ausblick

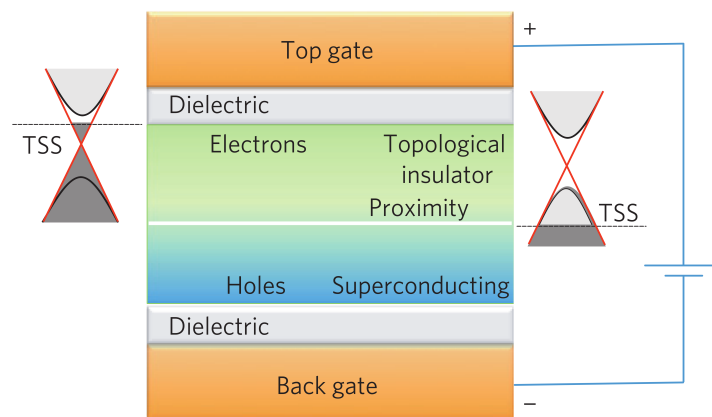


Abbildung 8.1: Schematische Skizze eines Dünnsfilms aus BBO, an den ein elektrisches Feld mit Hilfe zweier Elektroden angelegt wird. Dadurch entstehen theoretisch zwei separierte Schichten. Ein Grenzbereich in der Mitte trennt einen lochdotierten, supraleitenden Bereich und eine Region mit Elektronenüberschuss und potentiell topologischen Zuständen an der Oberfläche (Englisch: Topological Surface States, TSS). Die Bandstruktur und Fermi-Energie im Isolator und an seiner Oberfläche ist ebenfalls skizzenhaft dargestellt.

Die Abbildung ist mit Genehmigung von Springer Nature abgedruckt aus Nature Physics **9**, 709–711, B. Yan, M. Jansen, C. Felser, „A large-energy-gap oxide topological insulator based on the superconductor BaBiO₃“ (2013) [16].

Zukünftige Fragestellungen zu BaPbO₃

Quantenmechanische Beiträge zur elektronischen Leitfähigkeit konnten in quasi-2D Monolagen aus BPO mit einer Schichtdicke von etwa 18 nm in Zusammenarbeit mit P. Seiler [115] nachgewiesen werden. Zur Prüfung der Abhängigkeit der schwachen Anti-Lokalisierung von der BPO-Schichtdicke kann eine Schichtdickenreihe vermessen werden mit anschließender theoretischer Betrachtung. Dabei kann der Frage nach den Dimensionen und der Abhängigkeit der effektiven Felder B_i (inelastisches Feld) und B_{so} (Spin-Bahn-Kopplung) von der BPO-Schichtdicke d_{BPO} nachgegangen werden. Solche Untersuchungen wurden von Bergmann anhand von Magnesium-Filmen mit variierender Gold-Bedeckung durchgeführt [112]. Grundsätzlich existiert die schwache Lokalisierung zwar in 1D, 2D und 3D. Zum experimentellen Nachweis eignet sich allerdings besonders der 2D-Fall [112].

8 Zusammenfassung und Ausblick

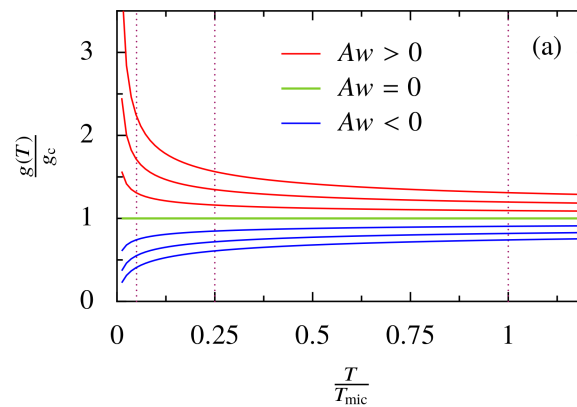


Abbildung 8.2: Darstellung der erwarteten temperaturabhängigen Leitfähigkeit eines Systems nahe eines sMIT. Ist der Unordnungsparameter $Aw > 0$ befindet sich das System in einem metallischen Zustand. Im entgegengesetzten Fall $Aw < 0$ verhält sich das System isolierend. Hinsichtlich der zugrundeliegenden theoretischen Berechnungen für die Grafik wird auf die Dissertation von P. Seiler verwiesen [115].

Die Abbildung ist mit Genehmigung abgedruckt aus der Dissertation von P. Seiler, „Anti-Localization in Oxide Heterostructures“, Universität Augsburg (2018) [115].

Ein symplektischer Metall-Isolator-Übergang (sMiT) wird durch die schwache Anti-Lokalisierung getrieben. Magnetotransportuntersuchungen der BPO-Monolagen zeigen eine klare Signatur einer schwachen Anti-Lokalisierung. Die experimentellen Ergebnisse deuten weiter auf eine vergleichsweise hohe Ladungsträgerdichte und ein Einband-Verhalten hin. Letzteres wird auch durch die theoretischen Betrachtungen von P. Seiler bestätigt [115]. Dadurch können überlagernde Störeffekte – beispielsweise durch Multiband-Beiträge und Elektron-Elektron-Wechselwirkung – vermutlich hinreichend ausgeschlossen werden. Diese Bedingungen machen BPO zu einem äußerst vielversprechenden Kandidaten zur erstmaligen experimentellen Realisierung eines sMIT [115].

Abbildung 8.2 skizziert den erwarteten Verlauf der temperaturabhängigen Leitfähigkeit für den Metall-Isolator-Übergang. Ein externes E -Feld oder beispielsweise hydrostatischer Druck können dabei die Ladungsträgerdichte beeinflussen und als Kontrollparameter für den Phasenübergang dienen [115, 117].

Zukünftige Fragestellungen zu $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$

Die Forschergruppe um I. R. Fisher in Stanford untersucht Einkristalle aus supraleitendem $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ [59, 61]. Trotz der 3D Natur der Kristalle werden Effekte beobachtet, die auf eine Dimensionalität von zwei hindeuten. Diese Effekte werden durch eine streifenartige Phasenseparation von tetragonaler und orthorhombischer Symmetrie begründet [61]. Abbildung 8.3 zeigt eine Untersuchung der assoziierten Längenskalen verglichen mit der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge.

Auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu dicken Filmen aus BBPO deuten auf eine 2D Struktur der supraleitenden Phase hin. Dies zeigt die Auswertung von $H_{c2}(\theta)$ nach Tinkham in einer dicken Schicht mit 1000 Laserpulsen (etwa 450 nm) im Anhang A.1. Da bei einer Schichtdicke von 450 nm nicht mehr von einem 2D Charakter des Films auszugehen ist, bleibt die Erklärung der vorliegenden Messergebnisse zunächst offen. Interessanterweise findet sich ein Peak und stark

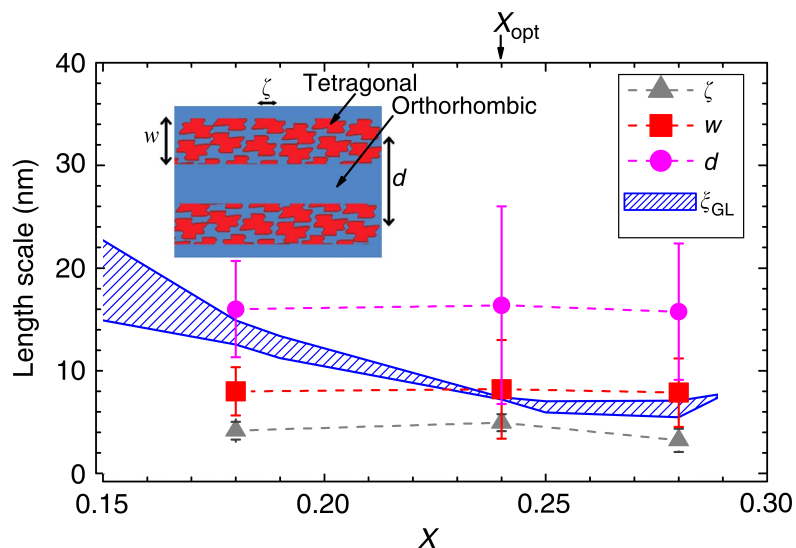


Abbildung 8.3: Längenskalen der Phasenseparation der tetragonalen und orthorhombischen Phase in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ als Funktion von x . Die Darstellung zeigt, dass die streifenartige Phasenseparation und die Supraleitung vergleichbare Längenskalen haben. x ist optimal, wenn die Dicke der tetragonalen Streifen w mit der Ginzburg-Landau Kohärenzlänge $\xi_{GL}(0\text{ K})$ übereinstimmt [61].

Abbildung aus Quelle [61] unter Lizenz CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

erhöhter Wert für H_{c2} invers zu den Erwartungen bei $\theta = 90^\circ$. Dieser Effekt könnte prinzipiell durch eine streifenartige Struktur der supraleitenden Phase senkrecht zur Filmebene erklärt werden. Die Untersuchung dieses Zusammenhangs stellt daher eine interessante und aktuelle Fragestellung dar, die zur weiteren Aufklärung der supraleitenden Struktur von BBPO beitragen kann.

Zukünftige Fragestellungen zu $\text{BaBiO}_3/\text{BaPbO}_3$

Im Rahmen der Röntgenuntersuchungen wurden Verspannungseffekte in denjenigen Bilagen beobachtet, die in den elektronischen Transportuntersuchungen einen supraleitenden Phasenübergang zeigen. Die mikroskopische Erklärung für den Verspannungseffekt und dessen Relaxationsmechanismen mit zunehmender Schichtdicke sowie der exakte Zusammenhang zur Supraleitung bleiben jedoch äußerst interessante Fragestellungen für Folgearbeiten. Die Konsistenz dieser Ergebnisse mit der gängigen Literatur, die auf eine tetragonale Symmetrie der supraleitenden Phase hindeuten, bleibt dabei ebenfalls zu klären.

Die Beschaffenheit der Grenzflächen der Bilagen bleibt weiterhin von großem Interesse. Eine Verbesserung der Präparationsmethoden von TEM-Lamellen aus BBO und BPO könnte dabei helfen ergänzende Antworten für die Verspannungseffekte an der Film-Grenzfläche zu finden.

Ein nächster Schritt für zukünftige Arbeiten ist die Untersuchung des Einflusses der BPO-Schichtdicke auf die supraleitende Schichtdicke d_{SL} . Bilagen mit 40 LP und 80 LP zeigen einen supraleitenden Phasenübergang in $R(T)$ und d_{SL} kann jeweils mittels der kritischen Felder H_{c2} nach Harper und Tinkham [105, 106, 108] abgeschätzt werden, wie dies in dieser Arbeit für 60 LP bereits geschehen ist. Weiter empfiehlt es sich, Bilagen mit beispielsweise 50 LP und 70 LP BPO zu untersuchen, um den Bereich um das aktuell bekannte Optimum näher zu charakterisieren.

Weiter stellt sich die Frage, ob durch Variation der Schichtdicke der BBO-Lage eine Erhöhung der supraleitenden Sprungtemperatur der Bilagen möglich ist. Bei einem solchen Experiment würde die BPO-Schichtdicke fest gewählt und die BBO-Dicke variiert.

Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Felds kann die Ladungsträgerdichte einer dünnen Schicht prinzipiell beeinflusst werden. Eine Skizze zum Aufbau der Probengeometrie findet sich in [155]. Durch das Anlegen einer Gate-Spannung konnte so beispielsweise die Leitfähigkeit des 2D Elektronengases an der Grenzfläche von LAO/STO verändert werden [96, 155]. Ebenso am Beispiel von LAO/STO wurde kürzlich gezeigt, dass die strukturelle Orientierung der Grenzfläche entlang der (001)- und (110)-Ebenen zu einer selektiven Orbitalbesetzung mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften des 2D Elektronengases führt [173]. Die Einflüsse der Ladungsträgerdichte und der Kristallsymmetrie als weitere Freiheitsgrade stellen auch für BBO/BPO-Bilagen interessante Fragestellungen dar.

G. Bergmann schrieb bereits, dass sich ein 2D Leiter unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung „wie ein Supraleiter mit $T_c = 0$ K verhält“ [109]. In der Tat kam im Rahmen dieser Arbeit und der Doktorarbeit von P. Seiler die Fragestellung nach dem prinzipiellen Zusammenhang der Supraleitung und der Spin-Bahn-Kopplung in den Bilagen aus BBO/BPO auf. Die Supraleitung schien zunächst mit zunehmender Temperatur in eine schwache Anti-Lokalisierung überzugehen. Innerhalb der theoretischen Betrachtungen konnte den vorliegenden Messdaten jedoch weder eine Lokalisierung noch eine Anti-Lokalisierung eindeutig zugewiesen werden [115]. Der genaue Zusammenhang der Supraleitung und der Spin-Bahn-Kopplung in den BBO/BPO-Bilagen bleibt deshalb eine spannende Fragestellung.

A Anhang

A.1 Weitere Ergebnisse zu $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Monolagen

Im Hauptteil dieser Arbeit werden die Diffraktogramme, die Ergebnisse der Reflektivität (Abschnitt 5.2) und die elektrischen Transporteigenschaften (Abschnitt 6.1) dünner BBPO-Filme auf STO dargestellt und diskutiert. Der Fokus der Arbeit lag dabei auf der Untersuchung der Grenzfläche in den Bilagen aus BBO/BPO. Um die Wachstumsparameter für die Bilagen zu bestimmen wurden aber auch vielzählige Filme aus $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ hergestellt. Sie wurden analog zu den Bilagen untersucht. Daher werden die weiteren wesentlichen Ergebnisse zu der Mischverbindung in diesem Anhang kurz dargestellt.

Strukturelle Charakterisierung

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung mittels Diffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie wurden zwei BBPO-Filme auf STO-Substraten von der Firma Crystal GmbH hergestellt. Abbildung A.1 zeigt die reziproke Raumkarte des epitaktisch gewachsenen Films mit einer Schichtdicke von etwa 27 nm.

Weitere Informationen über die Mikrostruktur der BBPO-Filme gibt die Transmissionselektronenmikroskopie. Abbildung A.2 zeigt eine hochauflösende Aufnahme der BBPO/STO-Grenzfläche eines Films mit einer Schichtdicke von etwa 90 nm (200 LP).

A.1 Weitere Ergebnisse zu $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Monolagen

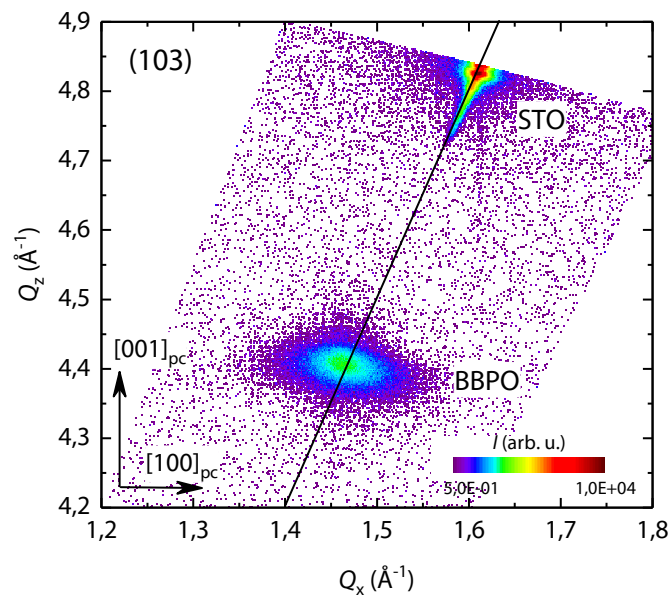


Abbildung A.1: Reziproke Raumkarte eines BBPO-Films (60 LP) auf einem STO-Substrat um den (103)-Peak. Die Intensität der Reflexe ist über den Komponenten des Streuvektors in der Ebene Q_x und außerhalb der Ebene Q_z beziehungsweise den pseudokubischen Richtungen $[100]$ und $[001]$ aufgetragen. Da das Messgerät über keinen Monochromator verfügt ist der Substratreflex aufgespalten in den $K_{\alpha 1}$ - und den $K_{\alpha 2}$ -Peak. Der BBPO-Beugungsreflex liegt auf der schwarzen Linie zwischen dem Substratreflex und dem Nullpunkt, was auf eine vollständige Relaxation des Films auf dem Substratmaterial hindeutet.

Charakterisierung des supraleitenden Phasenübergangs

Die Untersuchungen der $U(I)$ -Kennlinien zeigen ebenfalls die Signaturen eines Phasenübergang nach BKT. Die jeweiligen Messungen und Auswertungen sind in Abbildung A.3 dargestellt.

In Kapitel 7.5 wird die winkelabhängige Anisotropie der $R(H)$ -Kurven im elektrischen Magnetotransport anhand von zwei BBPO-Filmen dargestellt und mit den Beobachtungen in den Bilagen verglichen. Abbildung A.4 zeigt die Untersuchungen des BBPO-Films mit 60 LP in senkrechter und paralleler Einstellung der Magnetfeldrichtung zur Filmoberfläche. Im Rahmen der Auswertungen im äußeren Magnetfeld zeigt sich eine Anisotropie abhängig von der Richtung des ange-

A.1 Weitere Ergebnisse zu $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Monolagen

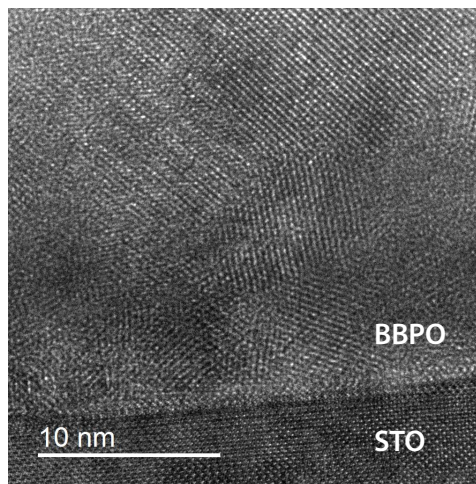


Abbildung A.2: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme der BBPO/STO-Grenzfläche. Nahe des Substrats zeigt der Film eine kristalline Ordnung, die an der Grenzfläche zu STO für wenige Monolagen gestört ist. Auch diese Probe zeigt sich sensitiv gegenüber der Lamellenpräparationsmethode und der Untersuchung unter einem Elektronenstrahl. Auf die Ausführungen dazu in Kapitel 5.3 auf Seite 72 wird an dieser Stelle verwiesen.

legten Magnetfelds. Sie ist aber wesentlich schwächer ausgeprägt als in den Bilagen (siehe Abbildung 7.6 und 7.7).

Die Abschätzung der GL Kohärenzlänge aus Teilabbildung A.4b bei $T = 0 \text{ K}$ ergibt $\xi_{\text{GL}} \approx 7 \text{ nm}$ und ist damit vergleichbar mit dem Literaturwert von 8 nm für Einkristalle nach Giraldo-Gallo u. a. [59].

Die Bedingung für 2D supraleitende Filme, dass deren Schichtdicke d_{SL} kleiner als deren Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} ist, wird von dünnen BBPO-Filmen also nicht erfüllt. Aufgrund der wesentlich schwächer ausgeprägten Anisotropie gelingt eine Anpassung der hergestellten BBPO-Monolagen mit 40 LP und 60 LP mit Hilfe der Tinkham-Formel 3.16 nicht (Abbildung 7.8). Die Abbildungen 7.8d und A.5 zeigen, dass die Anisotropie der Filme im Magnetfeld parallel zur Filmoberfläche $\theta = 0^\circ$ mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

Entgegen den Erwartungen für einen dicken Film wird für den Film mit 1000 LP eine ausgeprägte Anisotropie beobachtet mit einem stark erhöhten Wert für H_{c2} bei $\theta = 90^\circ$. Die aus den $R(H)$ -Kurven gewonnenen Werte für H_{c2} können gut mit

A.1 Weitere Ergebnisse zu $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Monolagen

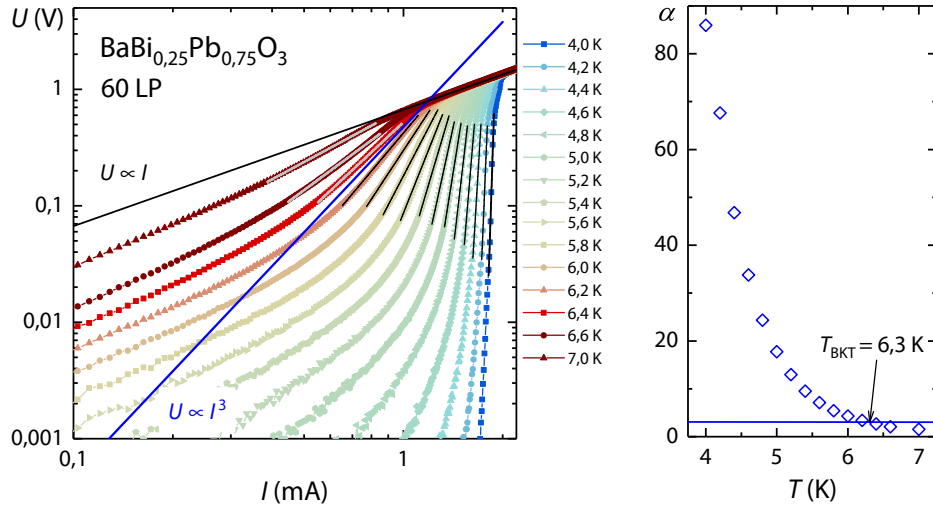


Abbildung A.3: Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften eines BBPO-Films mit 60 LP (etwa 27 nm) hinsichtlich der Signaturen eines BKT-Phasenübergangs. **(a)** $U(I)$ -Kennlinien in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Polynomielle Fits der Messdaten im Bereich des Phasenübergangs sind als graue und schwarze Linien dargestellt. Die blaue Gerade mit der Gleichung $U \propto I^3$ liegt zwischen den Messdaten der Kennlinien bei 6,2 K und 6,4 K im BKT-Übergangsbereich. **(b)** Temperaturabhängigkeit des Exponenten α zur Ermittlung von T_{BKT} bei $\alpha = 3$. Die Datenpunkte stammen aus den Anpassungen der Messwerte in Teilabbildung (a). Die Übergangstemperatur kann als 6,3 K bestimmt werden.

einer modifizierten Tinkham-Formel, die sich aus einer Kippung um 90° ergibt, angepasst werden wie folgt:

$$\left| \frac{H_{c2}(90^\circ - \theta) \sin(90^\circ - \theta)}{H_{c2,\perp}} \right| + \left(\frac{H_{c2}(90^\circ - \theta) \cos(90^\circ - \theta)}{H_{c2,\parallel}} \right)^2 = 1. \quad (\text{A.1})$$

Die Anpassung ergibt für $H_{c2,\parallel} = 4,6$ T und $H_{c2,\perp} = 2,3$ T. Das Verhältnis der beiden kritischen Felder beträgt demnach $H_{c2,\parallel} / H_{c2,\perp} = 2,0$.

Die beobachtete Anisotropie könnte prinzipiell durch eine streifenartige Struktur der supraleitenden Phase senkrecht zur Filmebene erklärt werden. Eine streifenartige Phasenseparation von tetragonaler und orthorhombischer Symmetrie wurde bereits bei Einkristallen aus supraleitendem $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ beobachtet [61].

A.1 Weitere Ergebnisse zu $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Monolagen

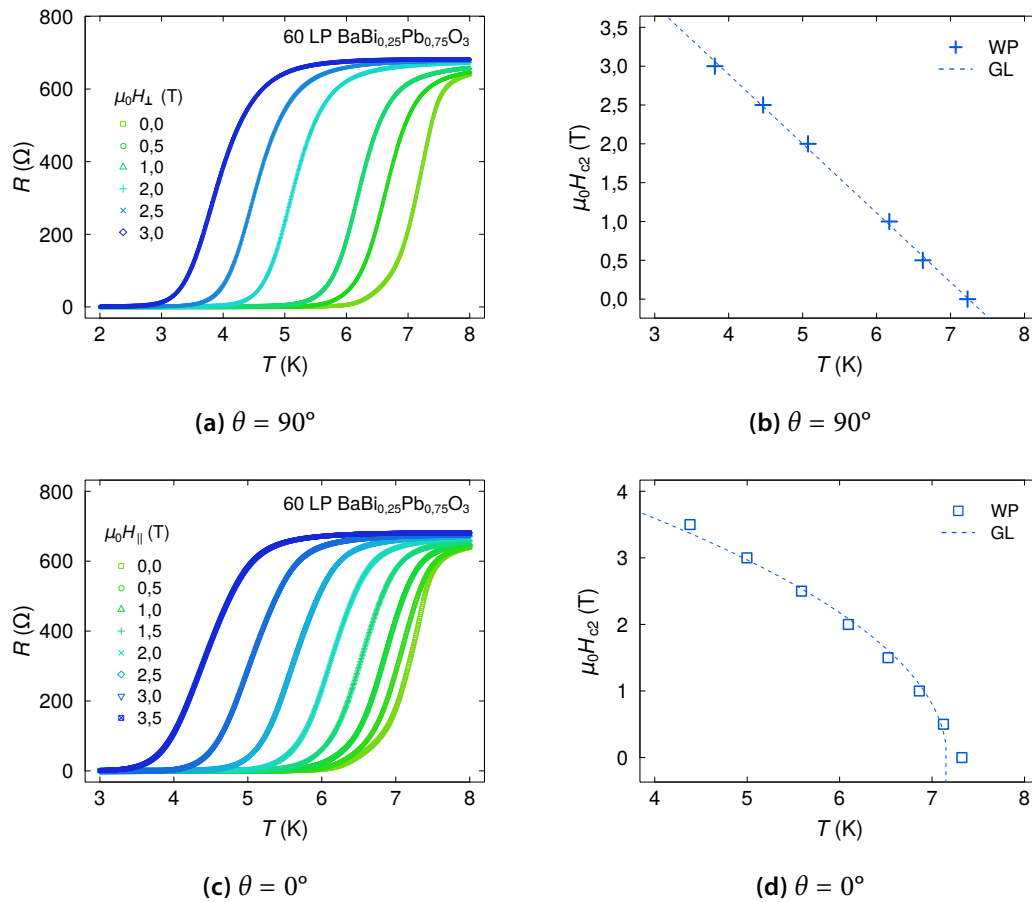


Abbildung A.4: Auswertung der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} eines BBPO-Films mit 60 LP in senkrechter und paralleler Einstellung der Feldrichtung zur Filmoberfläche. **(a)** $R(T)$ -Kurven in senkrechter Konfiguration $\theta = 90^\circ$ unter Variation der magnetischen Feldstärke von 0 T bis 3 T. Zur Auswertung wird die Ableitung der $R(T)$ -Messungen mittels Gauß-Fit angepasst und die Wendepunkte bestimmt. **(b)** Auftragung der extrahierten Werte für $H_{c2,\perp}$, die einem linearen Verlauf mit der Temperatur folgen. Die Daten wurden mittels Gleichung 3.14 und 3.11 angepasst (gestrichelte Linie). Daraus kann die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge abgeschätzt werden als $\xi_{\text{GL}}(0 \text{ K}) \approx 7 \text{ nm}$. **(c)** $R(T)$ -Kurven in parallelem Magnetfeld $\theta = 0^\circ$. **(d)** Auf den ersten Blick folgen die extrahierten Werte für $H_{c2,\parallel}$ einem wurzelförmigen Verlauf. Eine Anpassung mittels Gleichung 3.15 und 3.11 (gestrichelte Linie) gelingt allerdings weniger gut als für die Bilagen (vergleiche Abbildung 7.6).

A.1 Weitere Ergebnisse zu $\text{BaBi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ -Monolagen

Trotz der 3D Natur der dort untersuchten Kristalle wurden ebenfalls Effekte festgestellt, die auf eine Dimensionalität von zwei hindeuten [59, 61].

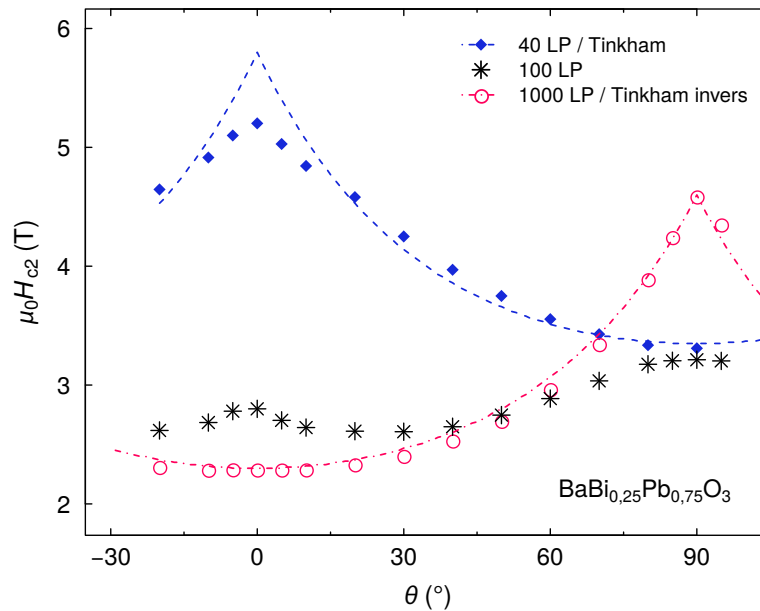


Abbildung A.5: Untersuchung der Anisotropie dreier Monolagen aus BBPO unter Variation der Schichtdicke. Die kritischen Feldwerte $H_{c2}(\theta)$ wurden anhand der Wendepunkte der jeweiligen $R(H)$ -Kurven ermittelt. Die Tinkham-Formel 3.16 beschreibt die winkelabhängige Anisotropie in 2D supraleitenden Filmen und kann bei einer dünnen Schicht mit 40 LP nicht sinnvoll angewandt werden (blaue gestrichelte Linie). Die Werte für H_{c2} für eine dicke Schicht mit 1000 LP zeigen eine starke Anisotropie, die jedoch um 90° gekippt ist. Sie wurden mit Hilfe der Formel A.1 angepasst.

A.2 Weitere Ergebnisse zu BaPbO₃-Monolagen

Ergänzend zu den elektrischen Transportuntersuchungen dünner BaPbO₃-Filme (18 nm) in Kapitel 6.3 und 6.4 werden in diesem Abschnitt die Widerstandsmessungen eines dicken BPO-Films mit einer Schichtdicke von 300 nm in den folgenden Abbildungen A.6 und A.7 gezeigt.

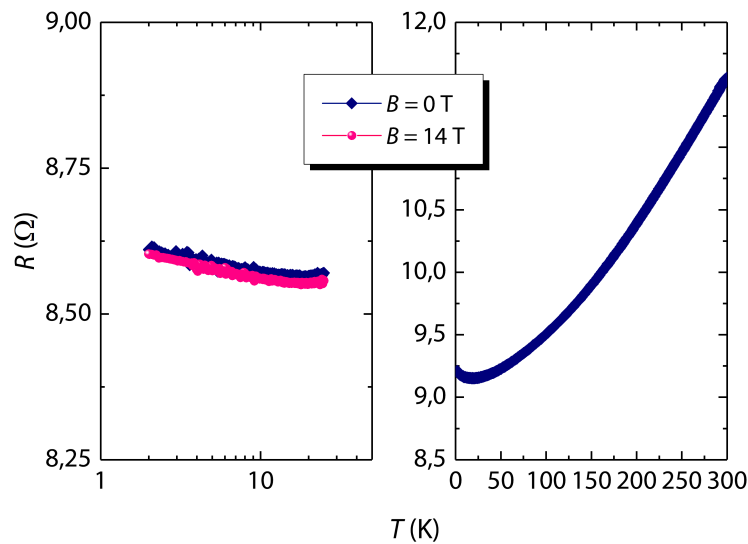


Abbildung A.6: Temperaturabhängige elektrische $R(T)$ -Messungen eines dicken BPO-Films auf STO mit einer Schichtdicke von 300 nm. Wie auch bei den dünnen Filmen (beispielsweise Abbildung 6.3a) beobachtet, zeigt die $R(T)$ -Kurve des dicken Films ebenfalls unter 20 K einen leichten Anstieg des Widerstands mit sinkender Temperatur. Eine Wiederholung dieser Messung im äußeren Magnetfeld führte zu keiner signifikanten Veränderung der Messkurven bei $T \leq 20$ K. Die magnetische Flussdichte B wurde in 3 T-Schritten von 2 T bis 14 T variiert. Nur die Messdaten für $B = 0$ T (blaue Rauten) und $B = 14$ T (pinke Kreise) sind gezeigt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass magnetische Störstellen als Ursache für den beobachteten Widerstandsanstieg in den BPO-Filmen ausgeschlossen werden können [174, 175].

A.2 Weitere Ergebnisse zu BaPbO₃-Monolagen

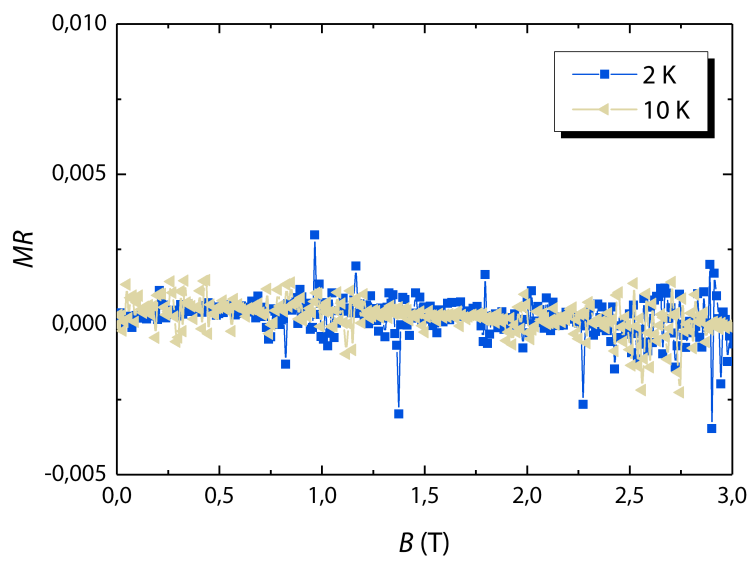


Abbildung A.7: Untersuchung des Magnetotransportverhaltens eines dicken BPO-Films mit einer Schichtdicke von 300 nm im transversalen Magnetfeld bei 2 K und 10 K. Die Messkurven zeigen keine Signaturen einer schwachen Anti-Lokalisierung wie im Rahmen der Messergebnisse für eine 2D BPO-Monolage in Abbildung 6.4 beobachtet. Über den gesamten untersuchten Magnetfeldbereich verhält sich MR konstant. Die Daten bei 2 K und 10 K liegen übereinander und streuen im Vergleich zu Abbildung 6.4 recht stark.

A.3 Weitere Ergebnisse zu BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen

Transmissionselektronenmikroskopie

Ergänzend zu den Ergebnissen in Kapitel 5.3 werden in Abbildung A.8 zwei Aufnahmen einer Bilage aus BBO/BPO auf STO gezeigt, welche die Problematik hinsichtlich der Lamellenpräparation mittels FIB und die Schwierigkeiten während der TEM-Untersuchungen dokumentieren.

BBO/BPO-Bilage mit $N = 30$

Die $R(T)$ -Kurve der dünnsten Bilage aus BBO/BPO mit 30 LP BPO wird in Abbildung A.9 ergänzend zu Abbildung 7.1 gezeigt.

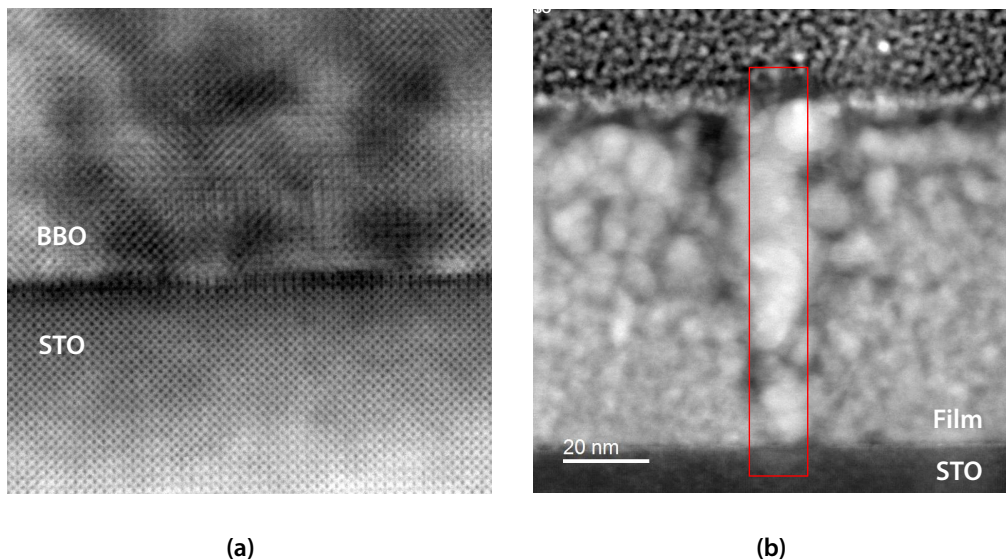


Abbildung A.8: TEM-Aufnahmen einer Bilage aus BBO/BPO auf einem STO-Substrat. Die Lamellen für die Untersuchungen wurden mittels FIB präpariert. **(a)** Der untersuchte Probenbereich weist Flecken auf, die sich durch abwechselnde helle und dunkle Bereiche kennzeichnen. Diese treten verstärkt im Filmmaterial auf, sind aber auch im Bereich des Substrats erkennbar. **(b)** Durch die Untersuchung mittels Elektronenstrahl im rot markierten Bereich wurde das Probenmaterial verändert. Auch außerhalb des untersuchten Bereichs zeigen sich Unregelmäßigkeiten in der Struktur. Dabei kann es sich um Veränderungen in der Filmkomposition handeln, die im Zuge der Lamellenpräparation entstanden sein können.

A.3 Weitere Ergebnisse zu BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen

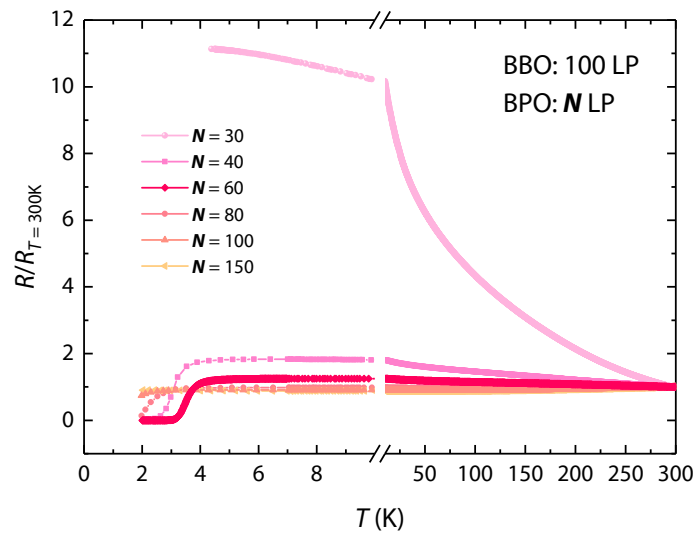


Abbildung A.9: Normierter elektrischer Widerstand der hergestellten Bilagen aus BBO/BPO in Abhängigkeit von der Temperatur und unter Variation der BPO-Schichtdicke. Ergänzend zu Abbildung 7.1 wird hier zusätzlich die $R(T)$ -Kurve der Bilage mit 30 LP gezeigt. Der Widerstand bei Raumtemperatur $R_{T=300K}$ beträgt 6,7 k Ω . Mit sinkender Temperatur nimmt der Widerstand der Probe zu und die Kurve folgt einem halbleitenden Verlauf.

Fotolithografisch strukturierte Proben

Anhand fotolithografisch und mittels Argon-Ionenstrahlätzen strukturierter Proben wird das temperaturabhängige $R(T)$ -Verhalten der Bilagen qualitativ reproduziert. Zur Verifizierung wurde eine Bilage mit $T_{c,wp} \approx 3,6$ K untersucht. Diese Probe zeigte nach der Strukturierung und Messung mittels Hall-Bar-Geometrie ein $T_{c,wp} \approx 3,4$ K (siehe Abbildung A.10a). Durch Herstellung von Kontakten mit Ätzlöchern konnte damit sichergestellt werden, dass die Grenzfläche zwischen BBO und BPO direkt kontaktiert wird. Eine zweite Messung der Bilage mit $N = 150$ mit Ätzlöchern in Abbildung A.10b bestätigt ebenfalls qualitativ den Verlauf der Messkurve mit Leitsilber-Kontakten.

A.3 Weitere Ergebnisse zu BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen

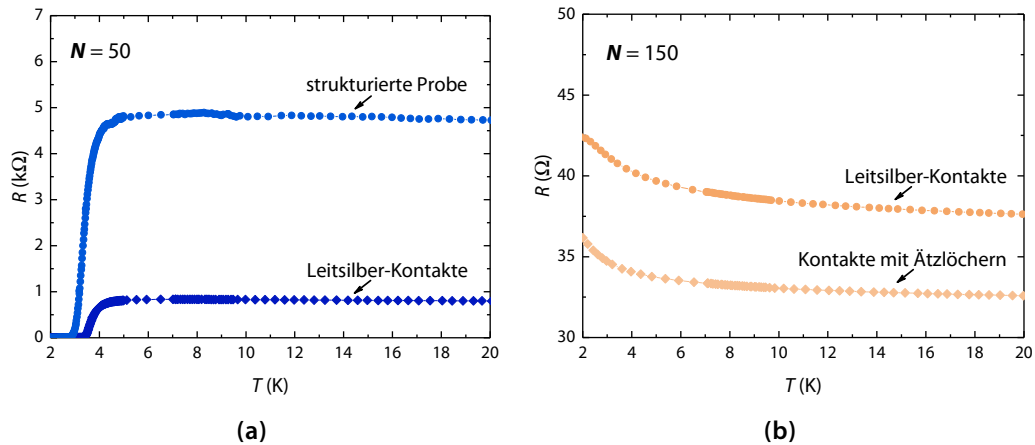


Abbildung A.10: Elektrische Transportuntersuchungen zweier Bilagen aus BBO/BPO mit (a) $N = 50$ und (b) $N = 150$. Die Filme dieser Arbeit wurden für die Messungen zerstörungsfrei mit Kupferdrähten und Leitsilber an den Filmoberflächen kontaktiert (vergleiche Kapitel 4.3). Zur Verifizierung dieser Ergebnisse wurden Vergleichsmessungen anhand von Kontakten mittels Ätzlöchern durchgeführt. Mit Hilfe der Ätzlöcher konnte sichergestellt werden, dass die Grenzfläche zwischen BBO und BPO direkt kontaktiert wurde. Die $R(T)$ -Kurven beider Proben zeigen einen qualitativ gleichen Verlauf unabhängig von der Art der Kontaktierung. Quantitativ hängt der Widerstand R der Filme von der Breite w und der Länge l der Messstege ab: $R = \rho l/w \cdot 1/d$. Bei diesem Experiment wurden diese Geometrien variiert. Dies führt wiederum zu einer quantitativen Veränderung von R .

(a) Die Strukturierung der Probe mittels Fotolithografie wurde zusammen mit R. Bartel aus der Arbeitsgruppe durchgeführt.

BBO/BPO-Bilagen

Weitere Fragestellungen für zukünftige Arbeiten sollen mittels Abbildung A.11 angeregt werden. Sie zeigt die Magnetotransportkurven einer Bilage aus BBO/BPO mit 60 LP BPO unter Variation der Temperatur zwischen 2,0 K und 0,4 K. Es wird ein Knotenbereich bei etwa 2,5 T beobachtet, bei dem sich alle Kurven temperaturunabhängig kreuzen. Derartige Knotenpunkte von nicht monotonen Kurven werden als isosbestische Punkte bezeichnet [176].

Ähnliche Beobachtungen wurden auch in Einkristallen aus BaBi_{1-x}Pb_xO₃ gemacht [59]. In diesem Zusammenhang wird die Möglichkeit eines 2D Supraleiter-

A.3 Weitere Ergebnisse zu BaBiO₃/BaPbO₃-Bilagen

Isolator-Quantenphasenübergangs diskutiert, der durch das äußere Magnetfeld getrieben wird [59].

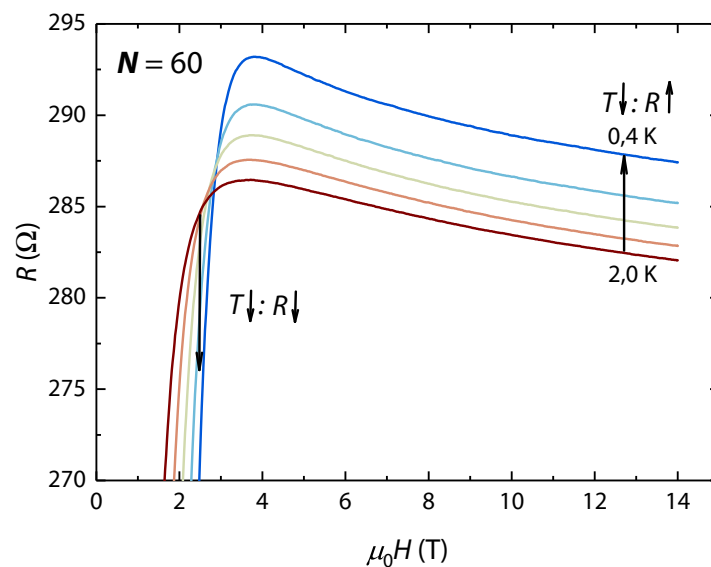


Abbildung A.11: Isothermen des Magnetowiderstands einer Bilage aus BBO/BPO mit 60 LP BPO im Temperaturbereich zwischen 2,0 K und 0,4 K. Die Temperatur wurde in 0,4 K-Schritten variiert. Bei etwa 2,5 T wird ein Knotenbereich beobachtet, in dem sich alle Isothermen kreuzen. Oberhalb des Knotenbereichs bei hohen Felddichten ist die Probe normalleitend und zeigt ein halbleitendes Verhalten. Mit abnehmender Temperatur steigt der Widerstand der Probe. Unterhalb des Knotenbereichs bei kleinen Magnetfeldern geht die Probe in die supraleitende Phase über. Mit sinkender Temperatur fällt der Widerstand stark ab.

A.4 Variation des Substratmaterials

Die Gitterfehlانpassung für das Wachstum von BaBiO_3 ($a_{\text{BBO}} = 4,35 \text{ \AA}$ [34]) auf MgO ($a_{\text{MgO}} = 4,21 \text{ \AA}$ [177]) ist gemäß Gleichung 4.1 mit ungefähr 3 % klein im Vergleich zum nominellen Wert für BBO auf STO ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$ [41]). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten dünne Filme aus BBO unter Verwendung der gleichen Wachstumsparameter wie auf STO ebenfalls erfolgreich auf MgO -Substraten hergestellt werden. Durch die Lagerung der MgO -Substrate im Trockenschrank und mehrfache Handhabung an Luft kann die Oberfläche durch Anlagerung von Kohlenstoffverbindungen und Hydroxiden degradieren. Daher empfiehlt sich eine Reinigung beispielsweise durch Ionenätzen [178] vor der Filmherstellung.

Abbildung A.12 zeigt die Oberflächentopografie und das Diffraktogramm eines ungefähr 150 nm dicken BBO-Films auf einem MgO -Substrat, dessen Oberfläche mittels Ionenätzen in situ für die Filmherstellung gereinigt wurde. Die Oberflächenrauigkeit dieses dicken Films ist gering und vergleichbar zu den Filmen auf STO (Abbildung 5.2) und der Film konnte c-Achsen-orientiert wachsen.

Dünne Filme der supraleitenden Verbindung $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ mit $x \approx 0,25$ konnten mit den gleichen Wachstumsparametern wie auf STO auch auf Substraten aus MgO , LaAlO_3 ($a_{\text{LAO}} = 3,778 \text{ \AA}$ [41]) und KTaO_3 ($a_{\text{KTO}} = 3,988 \text{ \AA}$ [41]) hergestellt werden. Abbildung A.13 zeigt die Ergebnisse der elektrischen Transportuntersuchungen dieser Filme. Alle Filme zeigen einen supraleitenden Phasenübergang im $R(T)$ -Verhalten zwischen 10 K und 7 K. Die Sprungtemperatur des BBPO-Films auf STO ist am höchsten, die Herstellungsparameter wurden aber auch auf STO optimiert.

Grundsätzlich ergibt sich daraus die Frage, ob die Materialien der BBO-BPO-Familie auch auf anderen Substraten außer STO durch Domain Matching Epitaxy epitaktisch wachsen.

A.4 Variation des Substratmaterials

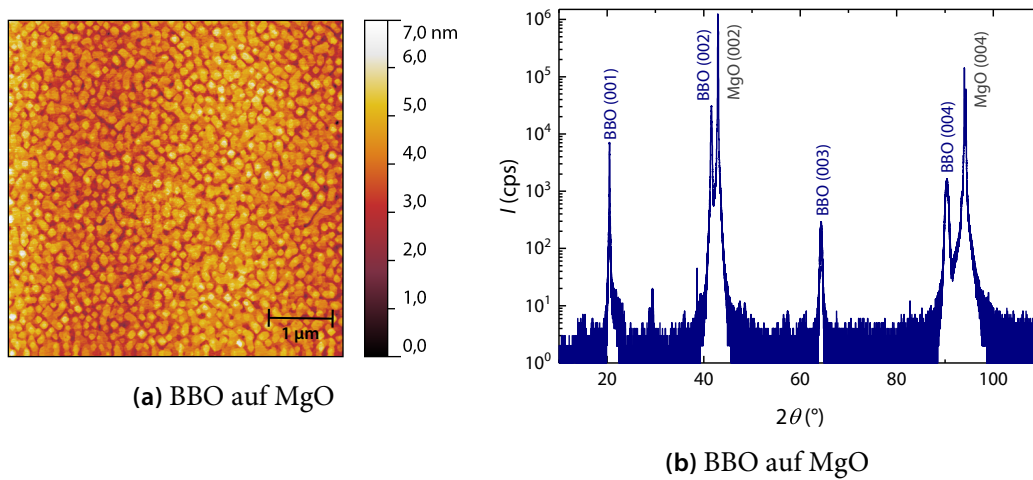


Abbildung A.12: Strukturelle Charakterisierung eines ungefähr 150 nm dicken BBO-Films auf einem MgO-Substrat. **(a)** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberflächentopografie des hergestellten Films. Der $RMSR$ -Wert liegt bei $(0,71 \pm 0,05)$ nm. **(b)** Ein θ - 2θ -Scan der Probe zeigt die (00 l)-Reflexe von BBO und die Substratpeaks.

A.4 Variation des Substratmaterials

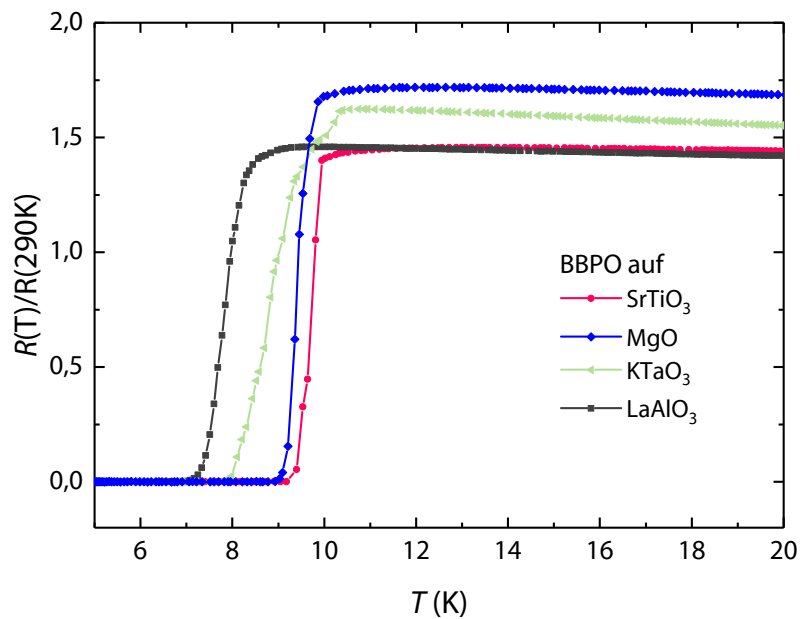


Abbildung A.13: Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur von BBPO-Filmen auf verschiedenen Substratmaterialien. Die Proben zeigen alle einen supraleitenden Übergang im Temperaturbereich zwischen 7 K und 10 K. Die Sprungtemperaturen der beiden Filme auf STO und MgO sind am höchsten. Die Proben wurden alle unter den gleichen Wachstumsbedingungen hergestellt. Dabei wurden die Parameter verwendet, die für das Filmwachstum auf STO optimiert wurden (siehe Kapitel 4.1).

A.5 Herstellung dünner Filme aus $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

Analog zu den Bilagen aus BaBiO_3 und BaPbO_3 wurde auch die Idee verfolgt, supraleitende Heterostrukturen aus BaBiO_3 und KBiO_3 (KBO) herzustellen. Dazu wurde zunächst versucht, die supraleitende Mischverbindung $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ mit $x = 0,4$ als Dünnschicht herzustellen. Das dafür verwendete Target stammt von der Firma SurfaceNet GmbH in Rheine.

Die Reproduktion der elektrischen Eigenschaften eines BKBO-Films im $R(T)$ -Verhalten (Abbildung A.14) ist trotz gleicher Wachstumsbedingungen (in Anlehnung an [71, 179, 180]) innerhalb eines zeitlichen Abstands von vier Monaten nicht mehr gelungen. Dies und die optische Veränderung der Farbe des Targetpellets (Abbildung A.14) deuten darauf hin, dass das Targetmaterial degradiert ist. Diese Einschätzung wird bekräftigt durch den Hinweis des Targetherstellers,

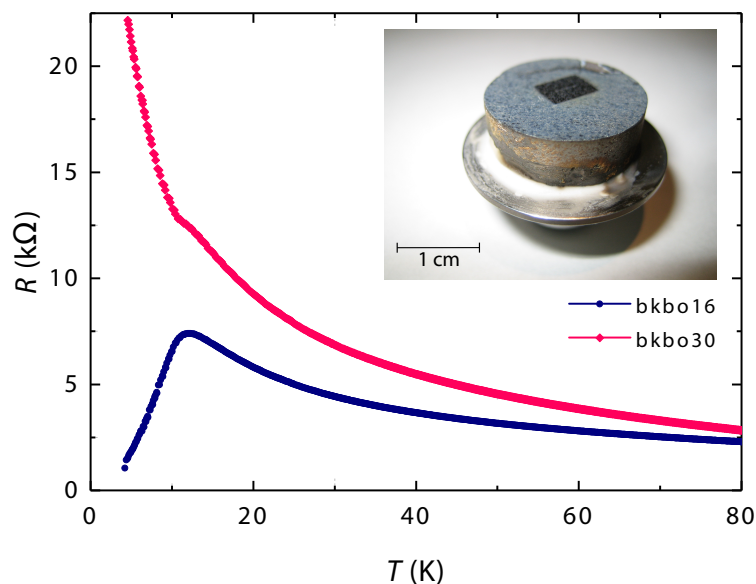


Abbildung A.14: Elektrischer Widerstand für zwei Filme aus $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ mit der nominalen Stöchiometrie $x = 0,4$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Im rechten oberen Bereich des Diagramms ist ein Foto des verwendeten PLD-Targets eingefügt. Die beiden Filme wurden unter den gleichen Wachstumsbedingungen aber mit einem zeitlichen Abstand von vier Monaten hergestellt. Die $R(T)$ -Kurven zeigen ein stark abweichendes Verhalten bei Temperaturen unterhalb 40 K. Weiter erscheint das ursprünglich dunkle Targetmaterial optisch heller.

A.5 Herstellung dünner Filme aus $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

dass das Material sehr korrosiv und äußerst feuchtigkeitsempfindlich sei [181]. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Experimente mit BKBO und KBO im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
AC	Wechselstrom, Englisch: Alternating Current
AL	Aslamazov-Larkin-Fluktuationen
arb. u.	willkürliche Einheiten, Englisch: Arbitrary Units
BBO	BaBiO_3
BBPO	$\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$
BKBO	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$
BPO	BaPbO_3
BF	Hellfeld, Englisch: Bright Field
BKT	Berezinskiĭ, Kosterlitz und Thouless
CDW	Ladungsträgerdichtewelle, Englisch: Charge Density Wave
cps	Ereignisse pro Sekunde, Englisch: Counts per Second
DC	Gleichstrom, Englisch: Direct Current
DFT	Dichtefunktionaltheorie

Abkürzungsverzeichnis

DME	Domänen-angepasste Epitaxie, Englisch: Domain Matching Epitaxy
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie, Englisch: Electron Energy Loss Spectroscopy
FIB	Fokussierter Ionenstrahl, Englisch: Focused Ion Beam
FSE	Effekte aufgrund der endlichen Probengröße, Englisch: Finite-Size Effects
GL	Ginzburg-Landau
HRTEM	Hochaufgelöste Elektronentransmissionsmikroskopie, Englisch: High Resolution Transmission Electron Microscopy
ILP	Iordanskii, Lyanda-Geller und Pikus
KBO	KBiO_3
LAO	LaAlO_3
LP	Laserpulse
MR	Magnetowiderstand, Englisch: Magneto Resistance
MT	Maki-Thompson-Fluktuationen
N	Anzahl Laserpulse der BPO-Lage
pc	pseudokubisch, Englisch: pseudocubic
PLD	Gepulste Laser-Ablation, Englisch: Pulsed Laser Deposition
PPMS	Messgerät zur Messung verschiedener physikalischer Eigenschaften, Englisch: Physical Properties Measurement System
qm	quantenmechanisch
RMSR	Quadratisches Mittel der Oberflächenrauhigkeit, Englisch: Root Mean Square Roughness

Abkürzungsverzeichnis

RSM	Karte des reziproken Raums, Englisch: Reciprocal Space Map
STO	SrTiO_3
sMIT	Symplektischer Metall-Isolator-Übergang, Englisch: symplectic Metal-to-Insulator-Transition
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TSS	Topologische Zustände an der Oberfläche, Englisch: Topological Surface States
UHV	Ultrahochvakuum
WAL	Schwache Anti-Lokalisierung, Englisch: Weak Anti-Localization
WL	Schwache Lokalisierung, Englisch: Weak Localization
WP	Wendepunkt
XRD	Röntgendiffraktometrie, Englisch: X-ray Diffractometry
XRR	Röntgenreflektometrie, Englisch: X-ray Reflectometry

Literatur

- [1] H. Y. Hwang u. a., „Emergent phenomena at oxide interfaces“, *Nature Materials* **11**, 2, 103–113 (2012), DOI:10.1038/nmat3223.
- [2] P. Zubko u. a., „Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures“, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2**, 1, 141–165 (2011), DOI:10.1146/annurev-conmatphys-062910-140445.
- [3] J. Mannhart und D. G. Schlom, „Oxide Interfaces – An Opportunity for Electronics“, *Science* **327**, 5973, 1607–1611 (2010), DOI:10.1126/science.1181862.
- [4] C. H. Ahn u. a., „Electric field effect in correlated oxide systems“, *Nature* **424**, 1015–1018 (2003), DOI:10.1038/nature01878.
- [5] A. D. Caviglia u. a., „Electric field control of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface ground state“, *Nature* **456**, 624–627 (2008), DOI:10.1038/nature07576.
- [6] S. Okamoto und A. J. Millis, „Electronic reconstruction at an interface between a Mott insulator and a band insulator“, *Nature* **428**, 6983, 630–633 (2004), DOI:10.1038/nature02450.
- [7] D. Saint-James und P. G. Gennes, „Onset of superconductivity in decreasing fields“, *Physics Letters* **7**, 5, 306–308 (1963), DOI: 10.1016/0031-9163(63)90047-7.
- [8] V. L. Ginzburg, „On surface superconductivity“, *Physics Letters* **13**, 2, 101–102 (1964), DOI:10.1016/0031-9163(64)90672-9.
- [9] A. Ohtomo und H. Y. Hwang, „A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface“, *Nature* **427**, 423–426 (2004), DOI: 10.1038/nature02308, Erratum: [182].

- [10] A. Gozar u. a., „High-temperature interface superconductivity between metallic and insulating copper oxides“, *Nature* **455**, 782–785 (2008), DOI: 10.1038/nature07293.
- [11] D. Di Castro u. a., „High- T_c Superconductivity at the Interface between the CaCuO_2 and SrTiO_3 Insulating Oxides“, *Physical Review Letters* **115**, 14, 147001 (2015), DOI:10.1103/PhysRevLett.115.147001.
- [12] M. Breitschaft u. a., „Two-dimensional electron liquid state at LaAlO_3 - SrTiO_3 interfaces“, *Physical Review B* **81**, 15, 153414 (2010), DOI: 10.1103/PhysRevB.81.153414.
- [13] N. Reyren u. a., „Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides“, *Science* **317**, 5842, 1196–1199 (2007), DOI:10.1126/science.1146006.
- [14] D. Di Castro u. a., „Occurrence of a high-temperature superconducting phase in $(\text{CaCuO}_2)_n/(\text{SrTiO}_3)_m$ superlattices“, *Physical Review B* **86**, 13, 134524 (2012), DOI:10.1103/PhysRevB.86.134524.
- [15] D. Di Castro u. a., „ T_c up to 50 K in superlattices of insulating oxides“, *Superconductor Science and Technology* **27**, 4, 044016 (2014), DOI:10.1088/0953-2048/27/4/044016.
- [16] B. Yan u. a., „A large-energy-gap oxide topological insulator based on the superconductor BaBiO_3 “, *Nature Physics* **9**, 709–711 (2013), DOI:10.1038/nphys2762.
- [17] G. Li u. a., „Topological nature and the multiple Dirac cones hidden in Bismuth high- T_c superconductors“, *Scientific Reports* **5**, 10435 (2015), DOI: 10.1038/srep10435.
- [18] H. Ikushima und S. Hayakawa, „Electrical properties of BaPbO_3 ceramics“, *Solid-State Electronics* **9**, 10, 921–925 (1966), DOI:10.1016/0038-1101(66)90067-0.
- [19] T. Nitta u. a., „Formation and Properties of Barium Metaplumbate“, *Journal of the American Ceramic Society* **48**, 12, 642–644 (1965), DOI:10.1111/j.1151-2916.1965.tb14696.x.

- [20] A. W. Sleight, „Superconductive barium-lead-bismuth oxides“, Patent Nr. US3932315A (1976).
- [21] A. W. Sleight u. a., „High-temperature superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ systems“, *Solid State Communications* **17**, 1, 27–28 (1975), DOI:10.1016/0038-1098(75)90327-0.
- [22] V. L. Berezinskiĭ, „Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems possissing a continuous symmetry group. II. Quantum systems“, *Soviet Physics JETP* **34**, 3, 610 (1972).
- [23] J. M. Kosterlitz und D. J. Thouless, „Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems“, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6**, 7, 1181 (1973), DOI:10.1088/0022-3719/6/7/010.
- [24] S. Hikami u. a., „Spin-Orbit Interaction and Magnetoresistance in the Two Dimensional Random System“, *Progress of Theoretical Physics* **63**, 2, 707–710 (1980), DOI:10.1143/PTP.63.707.
- [25] B. Meir u. a., „Observation of two-dimensional superconductivity in bilayers of BaBiO_3 and BaPbO_3 “, *Physical Review B* **96**, 10, 100507(R) (2017), DOI:10.1103/PhysRevB.96.100507.
- [26] M. Johnsson und P. Lemmens, „Perovskites and thin films – crystallography and chemistry“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 26, 264001 (2008), DOI:10.1088/0953-8984/20/26/264001.
- [27] D. G. Schlom u. a., „A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides“, *Journal of the American Ceramic Society* **91**, 8, 2429–2454 (2008), DOI:10.1111/j.1551-2916.2008.02556.x.
- [28] J. Orenstein und A. J. Millis, „Advances in the Physics of High-Temperature Superconductivity“, *Science* **288**, 5465, 468–474 (2000), DOI:10.1126/science.288.5465.468.
- [29] M. B. Salamon und M. Jaime, „The physics of manganites: Structure and transport“, *Reviews of Modern Physics* **73**, 3, 583–628 (2001), DOI:10.1103/RevModPhys.73.583.

Literatur

- [30] J. Wang u. a., „Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures“, *Science* **299**, 5613, 1719–1722 (2003), DOI:10.1126/science.1080615.
- [31] R. E. Cohen, „Origin of ferroelectricity in perovskite oxides“, *Nature* **358**, 136–138 (1992), DOI:10.1038/358136a0.
- [32] K. Kobayashi u. a., „Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure“, *Nature* **395**, 677–680 (1998), DOI:10.1038/27167.
- [33] R. Scholder u. a., „Über Alkali- und Erdalkalioxobismutate(V)“, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **319**, 5-6, 375–386 (1963), DOI: 10.1002/zaac.19633190518.
- [34] D. E. Cox und A. W. Sleight, „Crystal structure of Ba₂Bi³⁺Bi⁵⁺O₆“, *Solid State Communications* **19**, 10, 969–973 (1976), DOI: 10.1016/0038-1098(76)90632-3.
- [35] D. E. Cox und A. W. Sleight, „Mixed-Valent Ba₂Bi³⁺Bi⁵⁺O₆: Structure and Properties vs Temperature“, *Acta Crystallographica* **B35**, 1–10 (1979), DOI:10.1107/S0567740879002417.
- [36] C. M. Varma, „Missing valence states, diamagnetic insulators, and superconductors“, *Physical Review Letters* **61**, 23, 2713–2716 (1988), DOI:10.1103/PhysRevLett.61.2713.
- [37] H. Kim, „Instability of the local charge-density-wave potential energy for BaBiO_{3-δ}“, *Physical Review B* **54**, 1, 90–92 (1996), DOI:10.1103/PhysRevB.54.90.
- [38] R. D. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“, *Acta Crystallographica* **A32**, 751–767 (1976), DOI:10.1107/S0567739476001551.
- [39] U. Müller, „Anorganische Strukturchemie“, 6. Aufl. (Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2008), ISBN: 978-3-8348-0626-0.
- [40] V. M. Goldschmidt, „Die Gesetze der Krystallochemie“, *Die Naturwissenschaften* **14**, 21, 477–485 (1926), DOI:10.1007/BF01507527.

- [41] R. Ubbelohde, „Revised Method for the Prediction of Lattice Constants in Cubic and Pseudocubic Perovskites“, Journal of the American Ceramic Society **90**, 10, 3326–3330 (2007), DOI:10.1111/j.1551-2916.2007.01881.x.
- [42] K. van Benthem u. a., „Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory“, Journal of Applied Physics **90**, 12, 6156–6164 (2001), DOI: 10.1063/1.1415766.
- [43] W. Luo u. a., „Structural and electronic properties of *n*-doped and *p*-doped SrTiO₃“, Physical Review B **70**, 21, 214109 (2004), DOI:10.1103/PhysRevB.70.214109.
- [44] J. F. Schooley u. a., „Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃“, Physical Review Letters **12**, 17, 474–475 (1964), DOI:10.1103/PhysRevLett.12.474.
- [45] J. F. Schooley u. a., „Dependence of the Superconducting Transition Temperature on Carrier Concentration in Semiconducting SrTiO₃“, Physical Review Letters **14**, 9, 305–307 (1965), DOI:10.1103/PhysRevLett.14.305.
- [46] P. Chaudhari u. a., „Critical-current measurements in epitaxial films of YBa₂Cu₃O_{7-x} compound“, Physical Review Letters **58**, 25, 2684–2686 (1987), DOI:10.1103/PhysRevLett.58.2684.
- [47] M. Kawasaki u. a., „Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface“, Science **266**, 5190, 1540–1542 (1994), DOI:10.1126/science.266.5190.1540.
- [48] G. Koster u. a., „Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide“, Applied Physics Letters **73**, 20, 2920–2922 (1998), DOI:10.1063/1.122630.
- [49] A. Gozar u. a., „Surface structure analysis of atomically smooth BaBiO₃ films“, Physical Review B **75**, 20, 201402 (2007), DOI:10.1103/PhysRevB.75.201402.
- [50] S. M. Moussa u. a., „Structural variants in ABO₃ type perovskite oxides. On the structure of BaPbO₃“, Solid State Communications **119**, 8–9, 549–552 (2001), DOI:10.1016/S0038-1098(01)00265-4.

- [51] T. D. Thanh u. a., „Superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ system“, *Applied Physics* **22**, 2, 205–212 (1980), DOI:10.1007/BF00886008.
- [52] R. D. Shannon und P. E. Bierstedt, „Single-Crystal Growth and Electrical Properties of BaPbO_3 “, *Journal of the American Ceramic Society* **53**, 11, 635–636 (1970), DOI:10.1111/j.1151-2916.1970.tb15990.x.
- [53] A. W. Sleight, „Bismuthates: BaBiO_3 and related superconducting phases“, *Physica C* **514**, 152–165 (2015), DOI:10.1016/j.physc.2015.02.012.
- [54] D. T. Marx u. a., „Metastable behavior of the superconducting phase in the $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ system“, *Physical Review B* **46**, 2, 1144–1156 (1992), DOI: 10.1103/PhysRevB.46.1144.
- [55] L. F. Mattheiss und D. R. Hamann, „Electronic structure of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ “, *Physical Review B* **28**, 8, 4227–4241 (1983), DOI:10.1103/PhysRevB.28.4227.
- [56] L. Jiang u. a., „Rigorous Definition of Oxidation States of Ions in Solids“, *Physical Review Letters* **108**, 16, 166403 (2012), DOI:10.1103/PhysRevLett.108.166403.
- [57] B. Batlogg, „Superconductivity in $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ “, *Physica B+C* **126**, 1–3, 275–279 (1984), DOI:10.1016/0378-4363(84)90175-X.
- [58] E. Climent-Pascual u. a., „Polymorphism in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ at the superconducting composition“, *Physical Review B* **83**, 17, 174512 (2011), DOI:10.1103/PhysRevB.83.174512.
- [59] P. Giraldo-Gallo u. a., „Field-tuned superconductor-insulator transition in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ “, *Physical Review B* **85**, 17, 174503 (2012), DOI:10.1103/PhysRevB.85.174503.
- [60] A. W. Sleight und D. E. Cox, „Symmetry of superconducting compositions in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ system“, *Solid State Communications* **58**, 6, 347–350 (1986), DOI:10.1016/0038-1098(86)90802-1.

- [61] P. Giraldo-Gallo u. a., „Stripe-like nanoscale structural phase separation in superconducting $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ “, *Nature Communications* **6**, 8231 (2015), DOI:10.1038/ncomms9231.
- [62] L. R. Gilbert u. a., „Superconducting $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ceramic films prepared by R.F. Sputtering“, *Thin Solid Films* **54**, 1, 129–136 (1978), DOI:10.1016/0040-6090(78)90283-3.
- [63] M. Suzuki u. a., „Preparation of Superconducting $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ Thin Films by RF Sputtering“, *Japanese Journal of Applied Physics* **19**, 5, L231–L234 (1980), DOI:10.1143/JJAP.19.L231.
- [64] Y. Hidaka u. a., „Effects of a lead oxide annealing atmosphere on the superconducting properties of $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$ sputtered films“, *Thin Solid Films* **106**, 4, 311–319 (1983), DOI:10.1016/0040-6090(83)90343-7.
- [65] S. V. Zaitsev-Zotov u. a., „Superconductivity of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ films prepared by laser evaporation method“, *Sov. Phys. - Solid State (Engl. Transl.)* **25**, 100–103 (1983).
- [66] R. J. Cava u. a., „Superconductivity near 30 K without copper: the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ perovskite“, *Nature* **332**, 814–816 (1988), DOI: 10.1038/332814a0.
- [67] L. F. Mattheiss u. a., „Superconductivity above 20 K in the Ba-K-Bi-O system“, *Physical Review B* **37**, 7, 3745–3746 (1988), DOI:10.1103/PhysRevB.37.3745.
- [68] M. Braden u. a., „Structural distortion in superconducting $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ “, *Physical Review B* **62**, 10, 6708–6715 (2000), DOI:10.1103/PhysRevB.62.6708.
- [69] P. V. Balachandran und J. M. Rondinelli, „Interplay of octahedral rotations and breathing distortions in charge-ordering perovskite oxides“, *Physical Review B* **88**, 5, 054101 (2013), DOI:10.1103/PhysRevB.88.054101.

- [70] Z. P. Yin u. a., „Correlation-Enhanced Electron-Phonon Coupling: Applications of GW and Screened Hybrid Functional to Bismuthates, Chloronitrides, and Other High- T_c Superconductors“, *Physical Review X* **3**, 2, 021011 (2013), DOI:10.1103/PhysRevX.3.021011.
- [71] B. M. Moon u. a., „In situ pulsed laser deposition of superconducting $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ thin films“, *Applied Physics Letters* **59**, 15, 1905–1907 (1991), DOI:10.1063/1.106184.
- [72] S. M. Kazakov u. a., „Discovery of a second family of bismuth-oxide-based superconductors“, *Nature* **390**, 148–150 (1997), DOI:10.1038/36529.
- [73] R. J. Cava u. a., „Superconductivity at 3.5 K in $\text{BaPb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_3$: why is T_c so low?“, *Nature* **339**, 291–293 (1989), DOI:10.1038/339291a0.
- [74] M. H. K. Rubel u. a., „Superconducting Double Perovskite Bismuth Oxide Prepared by a Low-Temperature Hydrothermal Reaction“, *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 14, 3599–3603 (2014), DOI: 10.1002/anie.201400607.
- [75] S. Meir, „Übergabereport Projekt $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ “, Technischer Bericht (Universität Augsburg, 2014).
- [76] M. Fix, „Herstellung und Untersuchung von oxidischen Heterostrukturen mit künstlich induzierten Stapelfehlern“, Masterarbeit (Universität Augsburg, 2015).
- [77] R. Bartel, „Herstellung und Charakterisierung von epitaktischen Heterostrukturen aus BaBiO_3 und BaPb_3 “, Masterarbeit (Universität Augsburg, 2017).
- [78] H. Kawasoko, „Two-dimensional Superconductivity in $\text{BaBiO}_3/\text{BaPbO}_3$ Heterostructure“, Dissertation (University of Tokyo, 2016).
- [79] P. Drude, „Zur Elektronentheorie der Metalle“, *Annalen der Physik* **306**, 3, 566–613 (1900), DOI:10.1002/andp.19003060312.

- [80] H. K. Onnes, „Further experiments with Liquid Helium. G. On the Electrical Resistance of Pure Metals, etc. VI. On the Sudden Change in the Rate at which the Resistance of Mercury Disappears.“, Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences Proceedings **14**, 2, 818–821 (1911), DOI: 10.1007/978-94-009-2079-8_17.
- [81] V. L. Ginzburg und L. D. Landau, „K teorii sverkhrovodimosti“, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950), Englische Übersetzung: „On the theory of superconductivity“, Springer, Berlin, Heidelberg (2009).
- [82] V. L. Berezinskiĭ, „Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group. I. Classical systems“, Soviet Physics JETP **32**, 3, 493 (1971).
- [83] J. M. Kosterlitz, „The critical properties of the two-dimensional xy model“, Journal of Physics C: Solid State Physics **7**, 6, 1046 (1974), DOI:10.1088/0022-3719/7/6/005.
- [84] M. Heinrich u. a., „Potential Signature of a Kosterlitz-Thouless Transition in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ “, Physical Review Letters **91**, 13, 137601 (2003), DOI:10.1103/PhysRevLett.91.137601.
- [85] M. Hemmida u. a., „ESR in 2D triangular chromium lattices“, Journal of Physics: Conference Series **200**, 2, 022016 (2010), DOI:10.1088/1742-6596/200/2/022016.
- [86] M. R. Beasley u. a., „Possibility of Vortex-Antivortex Pair Dissociation in Two-Dimensional Superconductors“, Physical Review Letters **42**, 17, 1165–1168 (1979), DOI:10.1103/PhysRevLett.42.1165.
- [87] D. R. Nelson und J. M. Kosterlitz, „Universal Jump in the Superfluid Density of Two-Dimensional Superfluids“, Physical Review Letters **39**, 19, 1201–1205 (1977), DOI:10.1103/PhysRevLett.39.1201.
- [88] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, Hrsg., „The Nobel Prize in Physics 2016 - Scientific background: Topological phase transitions and topological phases of matter“ (2016), <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2016.pdf>.

- [89] L. Benfatto u. a., „Broadening of the Berezinskii-Kosterlitz-Thouless superconducting transition by inhomogeneity and finite-size effects“, *Physical Review B* **80**, 21, 214506 (2009), DOI:10.1103/PhysRevB.80.214506.
- [90] N. D. Mermin und H. Wagner, „Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models“, *Physical Review Letters* **17**, 22, 4 (1966), DOI:10.1103/PhysRevLett.17.1133.
- [91] K. Medvedyeva u. a., „Analysis of current-voltage characteristics of two-dimensional superconductors: Finite-size scaling behavior in the vicinity of the Kosterlitz-Thouless transition“, *Physical Review B* **62**, 21, 14531–14540 (2000), DOI:10.1103/PhysRevB.62.14531.
- [92] Q. L. He u. a., „Two-dimensional superconductivity at the interface of a $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$ heterostructure“, *Nature Communications* **5**, 4247 (2014), DOI:10.1038/ncomms5247.
- [93] P. Minnhagen, „The two-dimensional Coulomb gas, vortex unbinding, and superfluid-superconducting films“, *Reviews of Modern Physics* **59**, 4, 1001–1066 (1987), DOI:10.1103/RevModPhys.59.1001.
- [94] B. I. Halperin und D. R. Nelson, „Resistive transition in superconducting films“, *Journal of Low Temperature Physics* **36**, 5–6, 599–616 (1979), DOI: 10.1007/BF00116988.
- [95] H. Weber u. a., „Monte Carlo calculation of the current-voltage characteristics of a two-dimensional lattice Coulomb gas“, *Physical Review B* **53**, 13, 8566–8574 (1996), DOI:10.1103/PhysRevB.53.8566.
- [96] S. P. Thiel, „Study of Interface Properties in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures“, Dissertation (Universität Augsburg, 2009).
- [97] C. T. Rogers u. a., „Brownian motion of vortex-antivortex excitations in very thin films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ “, *Physical Review Letters* **69**, 1, 160–163 (1992), DOI:10.1103/PhysRevLett.69.160.

Literatur

- [98] Y. Matsuda und S. Komiyama, „Thickness dependence of the Kosterlitz-Thouless transition in ultrathin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films“, *Phys. Rev. B* **48**, 14, 10498 (1993), DOI:10.1103/PhysRevB.48.10498.
- [99] S. Gorol, „BKT Phasenübergänge in supraleitenden Filmen“, Fachpraktikumsbericht (Universität Augsburg, 2016).
- [100] S. Gorol, „Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Übergänge in supraleitenden Heterostrukturen“, Masterarbeit (Universität Augsburg, 2017).
- [101] F. London und H. London, „The electromagnetic equations of the superconductor“, *Proceeding of the Royal Society* **A149**, 866, 71–88 (1935), DOI:10.1098/rspa.1935.0048.
- [102] L. N. Cooper, „Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas“, *Physical Review* **104**, 4, 1189–1190 (1956), DOI:10.1103/PhysRev.104.1189.
- [103] W. Buckel und R. Kleiner, „Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen“, 6. Aufl. (Wiley-VCH, Weinheim, 2004), ISBN: 3-527-40348-5.
- [104] M. Tinkham, „Introduction to superconductivity“, 2. Aufl. (Dover, New York, 2004), ISBN: 0-486-43503-2.
- [105] M. Tinkham, „Effect of Fluxoid Quantization on Transitions of Superconducting Films“, *Physical Review* **129**, 6, 2413–2422 (1963), DOI:10.1103/PhysRev.129.2413.
- [106] F. E. Harper und M. Tinkham, „The Mixed State in Superconducting Thin Films“, *Physical Review* **172**, 2, 441–450 (1968), DOI:10.1103/PhysRev.172.441.
- [107] C. S. L. Chun u. a., „Dimensional crossover in superlattice superconductors“, *Physical Review B* **29**, 9, 4915–4920 (1984), DOI:10.1103/PhysRevB.29.4915.
- [108] M. Tinkham, „Angular dependence of the superconducting nucleation field“, *Physics Letters* **9**, 3, 217–218 (1964), DOI:10.1016/0031-9163(64)90050-2.

Literatur

- [109] G. Bergmann, „Laufzeitexperimente mit Leitungselektronen – eine Anwendung der schwachen Lokalisierung“, *Physikalische Blätter* **38**, 11, 340–344 (1982), DOI:10.1002/phbl.19820381105.
- [110] N. F. Mott, „Metal-Insulator Transitions“, 2. Aufl. (Taylor & Francis, London, 1990), ISBN: 0-85066-783-6.
- [111] E. Abrahams u. a., „Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions“, *Physical Review Letters* **42**, 10, 673–676 (1979), DOI:10.1103/PhysRevLett.42.673.
- [112] G. Bergmann, „Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons“, *Physics Reports* **107**, 1, 1–58 (1984), DOI:10.1016/0370-1573(84)90103-0.
- [113] P. W. Anderson, „Absence of Diffusion in Certain Random Lattices“, *Physical Review* **109**, 5, 1492–1505 (1958), DOI:10.1103/PhysRev.109.1492.
- [114] J. S. Langer und T. Neal, „Breakdown of the Concentration Expansion for the Impurity Resistivity of Metals“, *Physical Review Letters* **16**, 22, 984–986 (1966), DOI:10.1103/PhysRevLett.16.984.
- [115] P. Seiler, „Anti-Localization in Oxide Heterostructures“, Dissertation (Universität Augsburg, 2018).
- [116] Y. Aharonov und D. Bohm, „Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory“, *Physical Review* **115**, 3, 485–491 (1959), DOI: 10.1103/PhysRev.115.485.
- [117] P. Seiler u. a., „Antilocalization at an oxide interface“, *Physical Review B* **97**, 7, 075136 (2018), DOI:10.1103/PhysRevB.97.075136.
- [118] G. Bergmann, „Influence of Spin-Orbit Coupling on Weak Localization“, *Physical Review Letters* **48**, 15, 1046–1049 (1982), DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1046.
- [119] S. Iordanskii u. a., „Weak localization in quantum wells with spin-orbit interaction“, *JETP Letters* **60**, 3, 206 (1994).

Literatur

- [120] M. Abramowitz und I. A. Stegun, „Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables“, 10. Aufl. (Dover, New York, 1972).
- [121] M. Ohring, „Material science of thin films“, 2. Aufl. (Academic Press, San Diego und London, 2002), ISBN: 978-0-12-524975-1.
- [122] P. R. Willmott und J. R. Huber, „Pulsed laser vaporization and deposition“, *Reviews of Modern Physics* **72**, 1, 315–328 (2000), DOI:10.1103/RevModPhys.72.315.
- [123] H. M. Christen und G. Eres, „Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 26, 264005 (2008), DOI:10.1088/0953-8984/20/26/264005.
- [124] D. L. Smith, „Thin-Film Deposition: Principles & Practice“ (McGraw-Hill, New York, 1995), ISBN: 0-07-058502-4.
- [125] F. C. Frank und J. H. van der Merwe, „One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory“, *Proceedings of the Royal Society of London* **A198**, 1053, 205–216 (1949).
- [126] F. C. Frank und J. H. van der Merwe, „One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth“, *Proceedings of the Royal Society of London* **A198**, 1053, 216–225 (1949).
- [127] F. C. Frank und J. H. van der Merwe, „One-Dimensional Dislocations. III. Influence of the Second Harmonic Term in the Potential Representation, on the Properties of the Model“, *Proceedings of the Royal Society of London* **A200**, 1060, 125–134 (1949).
- [128] M. Volmer und A. Weber, „Keimbildung in übersättigten Gebilden“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **119U**, 1, 277 (1926), DOI:10.1515/zpch-1926-11927.
- [129] I. N. Stranski und L. Krastanow, „Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander“, *Monatshefte für Chemie und ver-*

- wandte Teile anderer Wissenschaften **71**, 1, 351–364 (1937), DOI:10.1007/BF01798103.
- [130] L. Spieß u. a., „Moderne Röntgenbeugung“, 2. Aufl. (Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009), ISBN: 978-3-8351-0166-1.
- [131] T. Zheleva u. a., „Epitaxial growth in large-lattice-mismatch systems“, *Journal of Applied Physics* **75**, 2, 860–871 (1994), DOI:10.1063/1.356440.
- [132] J. Narayan u. a., „Epitaxial growth of TiN films on (100) silicon substrates by laser physical vapor deposition“, *Applied Physics Letters* **61**, 11, 1290–1292 (1992), DOI:10.1063/1.107568.
- [133] J. Narayan und B. C. Larson, „Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth“, *Journal of Applied Physics* **93**, 1, 278–285 (2003), DOI: 10.1063/1.1528301.
- [134] M. Birkholz, „Thin Film Analysis by X-Ray Scattering“ (Wiley-VCH, Weinheim, 2005), ISBN: 978-3-527-31052-4.
- [135] H. Kiessig, „Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten“, *Annalen der Physik* **5**, 10, 769–788 (1931), DOI:10.1002/andp.19314020702.
- [136] L. G. Parratt, „Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays“, *Physical Review* **95**, 2, 359–369 (1954), DOI:10.1103/PhysRev.95.359.
- [137] M. Krumrey u. a., „Schichtdickenbestimmung mit Röntgenreflektometrie“, *PTB Mitteilungen* **115**, 3, 38–40 (2005).
- [138] B. Jones und M. Zimmermann, „High Resolution X-ray Diffractometry 2 - Reciprocal Space Mapping (Good Diffraction Practice Webinar Series)“, www.bruker-webinars.com (2012).
- [139] S. Esser, „Verspannungsinduzierte Änderungen der elektronischen Eigenschaften von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ Dünnschichten“, Dissertation (Universität Augsburg, 2018).
- [140] G. Hammerl, „Neue Verfahren zur Optimierung von Bandsupraleitern“, Dissertation (Universität Augsburg, 2004).

Literatur

- [141] Quantum Design, „Helium-3 Refrigerator System User’s Manual, Part Number 1092-100, D5“, Ninth Edition (2015).
- [142] Quantum Design, „Horizontal Rotator Option User’s Manual, Part Number 1384-100 B1“, Third Edition (2007).
- [143] Quantum Design, „Resistivity Option User’s Manual, Part Number 1076-100A“, Second Edition (1999).
- [144] Quantum Design, „Electrical Transport Option (ETO) User’s Manual, Part Number 1084-700, B0“, Third Edition (2013).
- [145] R. Hoppe und K. Blinne, „Erdalkalihexafluoroplumbate(IV)“, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **293**, 251–263 (1958), DOI:10.1002/zaac.19582930504.
- [146] D. G. Schlom u. a., „Oxide nano-engineering using MBE“, Materials Science and Engineering: B **87**, 3, 282–291 (2001), DOI: 10.1016/S0921-5107(01)00726-7.
- [147] J. Mayer u. a., „TEM sample preparation and FIB-induced damage“, MRS Bulletin **32**, 5, 400–407 (2007), DOI:10.1557/mrs2007.63.
- [148] V. Srot u. a., „Influence of TEM specimen preparation on chemical composition of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals“, Micron **62**, 37–42 (2014), DOI:10.1016/j.micron.2014.03.001.
- [149] E. Eberg u. a., „Comparison of TEM specimen preparation of perovskite thin films by tripod polishing and conventional ion milling“, Journal of Electron Microscopy **57**, 6, 175–179 (2008), DOI:10.1093/jmicro/dfn018.
- [150] V. Roddatis, „Private Kommunikation, Universität Göttingen“ (2017).
- [151] M. Zapf u. a., „Domain matching epitaxy of BaBiO_3 on SrTiO_3 with structurally modified interface“, Applied Physics Letters **112**, 14, 141601 (2018), DOI:10.1063/1.5016116.
- [152] H. A. Boorse u. a., „Superconductivity of Lead“, Physical Review **78**, 5, 635–636 (1950), DOI:10.1103/PhysRev.78.635.

- [153] H. Nam u. a., „Ultrathin two-dimensional superconductivity with strong spin-orbit coupling“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 38, 10513–10517 (2016), DOI:10.1073/pnas.1611967113.
- [154] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin, „Festkörperphysik“, 4. Aufl. (Oldenbourg, München, 2013), ISBN: 978-3-486-71301-5.
- [155] S. Thiel u. a., „Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures“, *Science* **313**, 5795, 1942–1945 (2006), DOI:10.1126/science.1131091.
- [156] J. Zabaleta u. a., „Hydrostatic pressure response of an oxide-based two-dimensional electron system“, *Physical Review B* **93**, 23, 235117 (2016), DOI:10.1103/PhysRevB.93.235117.
- [157] V. K. Guduru u. a., „Thermally excited multiband conduction in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures exhibiting magnetic scattering“, *Physical Review B* **88**, 24, 241301 (2013), DOI:10.1103/PhysRevB.88.241301.
- [158] A. Brinkman u. a., „Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides“, *Nature Materials* **6**, 493 (2007), DOI:10.1038/nmat1931.
- [159] D. Fuchs u. a., „Incipient localization of charge carriers in the two-dimensional electron system in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ under hydrostatic pressure“, *Physical Review B* **92**, 15, 155313 (2015), DOI:10.1103/PhysRevB.92.155313.
- [160] C. Xu u. a., „Large-area high-quality 2D ultrathin Mo_2C superconducting crystals“, *Nature Materials* **14**, 1135–1141 (2015), DOI:10.1038/nmat4374.
- [161] F. Wegner, „Four-loop-order β -function of nonlinear σ -models in symmetric spaces“, *Nuclear Physics B* **316**, 3, 663–678 (1989), DOI:10.1016/0550-3213(89)90063-1.
- [162] A. Gurevich und V. M. Vinokur., „Size Effects in the Nonlinear Resistance and Flux Creep in a Virtual Berezinskii-Kosterlitz-Thouless State of Superconducting Films“, *Physical Review Letters* **100**, 22, 227007 (2008), DOI:10.1103/PhysRevLett.100.227007.

Literatur

- [163] P. G. De Gennes, „Superconductivity Of Metals And Alloys“ (CRC Press, Boca Raton, 2018), ISBN: 978-0-7382-0101-6.
- [164] L. G. Aslamazov und A. I. Larkin, „The influence of fluctuation pairing of electrons on the conductivity of normal metal“, *Physics Letters A* **26**, 6, 238–239 (1968), DOI:10.1016/0375-9601(68)90623-3.
- [165] K. Maki, „Critical Fluctuation of the Order Parameter in a Superconductor. I“, *Progress of Theoretical Physics* **40**, 2, 193–200 (1968), DOI:10.1143/PTP.40.193.
- [166] R. S. Thompson, „Microwave, Flux Flow, and Fluctuation Resistance of Dirty Type-II Superconductors“, *Physical Review B* **1**, 1, 327–333 (1970), DOI:10.1103/PhysRevB.1.327, Erratum: [183].
- [167] D. T. Harris u. a., „Superconductivity-localization interplay and fluctuation magnetoresistance in epitaxial $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ thin films“, *Physical Review Materials* **2**, 041801 (2018), DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.041801.
- [168] S. Tajima u. a., „Optical study of the metal-semiconductor transition in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ “, *Physical Review B* **32**, 10, 6302–6311 (1985), DOI:10.1103/PhysRevB.32.6302.
- [169] D. Nicoletti u. a., „Anomalous relaxation kinetics and charge-density-wave correlations in underdoped $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ “, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114**, 34, 9020–9025 (2017), DOI: 10.1073/pnas.1707079114, PMID: 28790181.
- [170] D. T. Harris u. a., „Charge Density Wave Modulation in Superconducting $\text{BaPbO}_3/\text{BaBiO}_3$ Superlattices“, *arXiv/cond-mat*, 1812.08589 (2018), <http://arxiv.org/abs/1812.08589>.
- [171] M. Z. Hasan und C. L. Kane, „Colloquium: Topological insulators“, *Reviews of Modern Physics* **82**, 4, 3045–3067 (2010), DOI:10/fckvfn.

- [172] L. Fu und C. L. Kane, „Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator“, *Physical Review Letters* **100**, 9, 096407 (2008), DOI:10.1103/PhysRevLett.100.096407.
- [173] G. Herranz u. a., „Engineering two-dimensional superconductivity and Rashba spin-orbit coupling in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ quantum wells by selective orbital occupancy“, *Nature Communications* **6**, 6028 (2015), DOI: 10.1038/ncomms7028.
- [174] J. Kondo, „Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys“, *Progress of Theoretical Physics* **32**, 1, 37–49 (1964), DOI:10.1143/PTP.32.37.
- [175] R. Pietri u. a., „Magnetoresistance and low-temperature specific heat of the Yb compounds YbRhSn , YbPdBi , and YbPtSn “, *Physical Review B* **61**, 18, 12169–12173 (2000), DOI:10.1103/PhysRevB.61.12169.
- [176] M. Greger u. a., „Isosbestic points: How a narrow crossing region of curves determines their leading parameter dependence“, *Physical Review B* **87**, 19 (2013) DOI:10.1103/PhysRevB.87.195140.
- [177] D. K. Fork u. a., „Epitaxial MgO on $\text{Si}(001)$ for Y-Ba-Cu-O thin-film growth by pulsed laser deposition“, *Applied Physics Letters* **58**, 20, 2294–2296 (1991), DOI:10.1063/1.104903.
- [178] J. Du u. a., „Characterization of MgO substrates for growth of epitaxial YBCO thin films“, *Superconductor Science and Technology* **18**, 8, 1035 (2005), DOI:10.1088/0953-2048/18/8/002.
- [179] W. Lin u. a., „Parametric study of the in situ growth of BaKBiO thin films by laser ablation“, *Journal of Applied Physics* **75**, 2, 1179–1184 (1994), DOI:10.1063/1.356503.
- [180] D. Mijatovic u. a., „Growth studies of $\text{Ba}_{1-x}(\text{K}_x)\text{BiO}_{3-\delta}$ thin films by pulsed-laser deposition“, *Physica C: Superconductivity* **372**, 596–599 (2002), DOI: 10.1016/S0921-4534(02)00803-1.
- [181] P. Droste, „Private Kommunikation, Firma SurfaceNet GmbH, Rheine“ (2014).

Literatur

- [182] A. Ohtomo und H. Y. Hwang, „Corrigendum: A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface“, *Nature* **441**, 120 (2006), DOI: 10.1038/nature04773.
- [183] R. S. Thompson, „Erratum to Microwave, Flux Flow, and Fluctuation Resistance of Dirty Type-II Superconductors“, *Physical Review B* **2**, 5, 1433 (1970), DOI:10.1103/PhysRevB.2.1433.2.

Danksagung

Zum Ende meiner Doktorarbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik VI möchte ich mich herzlich bei all denjenigen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Dankeschön insbesondere:

- Prof. Philipp Gegenwart für die Betreuung der Arbeit und die lehrreiche Zeit am Lehrstuhl. Danke vor allem für das wertvolle Vertrauen in den letzten Zügen meiner Dissertation nach dem Beginn meiner Arbeit bei VARTA.
- Priv.-Doz. Hans-Albrecht Krug von Nidda für die Übernahme des Zweitgutachtens. Danke Hans-Albrecht, dass Du meinen Weg über meine Bachelor- und Masterarbeit hinaus begleitet hast. So gesehen ist die Parole „einmal ESR, immer ESR“ erfüllt.
- Priv.-Doz. German Hammerl für die fachliche Betreuung der Arbeit und für Rat und Tat im Rahmen der Arbeit an der PLD.
- Prof. Thilo Kopp, Stefan Gorol und Dr. Patrick Seiler für die fruchtbare Zusammenarbeit zu den Themen „Zweidimensionale Supraleitung“ und „Schwache Anti-Lokalisierung“. Danke für die gemeinsamen Diskussionen und Eure geduldigen Erklärungen zu diesen theoretisch-physikalischen Problemen.
- Dr. Sebastian Esser für die vielen Diskussionen über unsere dünnen Filme einerseits und die netten privaten Gespräche andererseits. Danke, dass Du mich immer zu neuen Messungen und Methoden ermutigt hast.
- Klaus Wiedenmann und Alexander Herrnberger für die schöne Atmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft. Es hat mir immer sehr viel Spaß gemacht

Danksagung

gemeinsam mit Euch an der PLD oder am Diffraktometer herumzuschrauben.

- Den Kolleginnen vom „Zimmer Nr. 1“, Christine Schäfer und Veronika Fritsch für die vielfältige Unterstützung u. a. bei der Korrektur der Arbeit, bei Probenvorträgen und bei allen Verwaltungsaufgaben. Dankeschön an Euch und auch an Lore Saladie und Birgitta Eisenschmid für die schöne Zeit am Lehrstuhl.
- Annika Valentin und Prof. Ulrich Eckern für die Begleitung und die stetige Bestärkung auf meinem persönlichen Weg zur Doktorin. Eure Sicht auf die Dinge ist eine sehr schöne Bereicherung für mich.
- Robert Bartel und Sven Esser für die gute Zusammenarbeit in den letzten Monaten meiner Laborarbeit. Auf neue Ergebnisse aus der Dünnschichtgruppe insbesondere zu BBO/BPO bin ich sehr gespannt.
- Der DFG für die Förderung dieser Arbeit im Rahmen des TRR80.